



International Conference
on Mathematics and Natural Sciences 2017
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Universitas Pendidikan Ganesha

IC
on
MNS

Certificate of Appreciation

This is to certify that

Prof. Dr. Astin Lukum, M.Si

has participated as **Presenter**

at the International Conference on Mathematics and Natural Sciences,
**"Encountering Global Challenges through Innovation on Science,
Technology, Engineering, Mathematics (STEM) and Education"**,
held on September 6 - 7, 2017 at Harris Sunset Road, Kuta-Bali

Denpasar, September 7, 2017



Prof. Dr. I Nengah Suparta, M.Si
Dean, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

IC
on
MNS

Prof. Drs. Saryasa, M.Sc., Ph.D.
Chair, Organizing Committee

Chitosan Product as Bioadsorbent of Mercury Metal in Bone River Province of Gorontalo

A Lukum^{1*}, A Rauf², A.R Paramata³, K Sukamto⁴, and J Akume⁵

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gorontalo State University, Jl. Jendral Sudirman No. 06 Kota Gorontalo Indonesia

²Department of Agribusiness, Faculty of Agriculture Gorontalo State University, Jl. Jendral Sudirman No. 06 Kota Gorontalo Indonesia

³Department of Fisheries Resources Management, Faculty of Coastal and Fishery, Gorontalo State University, Jl. Jendral Sudirman No. 06 Kota Gorontalo

⁴Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gorontalo State University, Jl. Jendral Sudirman No. 06 Kota Gorontalo Indonesia

⁵Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gorontalo State University, Jl. Jendral Sudirman No. 06 Kota Gorontalo Indonesia

*e-mail: astinlukum@ung.ac.id

Abstract. The purpose of this research is to isolate the chitosan from shrimp leather waste as a bioadsorbent products that can be applied to decrease the mercury metal in aquatic environment of illegal gold mine (PETI) in Bone rivers in province of Gorontalo. This study is divided to two steps. The first step was mass and pH bioadsorbent optimization to mercury metal in laboratory scale, while the second step was the application of the prospective chitosan to the aquatic environment. The result of this study shows that the deacetylation degree of chitosan was 79,3 % with the optimum mass was 1,2 gram, pH 8 could adsorb the mercury metal in amount of 1,12 µg/L from 2,04 µg/L in PETI aquatic environment. The result of this study conclude that chitosan could be used as an effective and environmental friendly bioadsorbent with the result of 54,90 %.

Keywords : Chitosan, bioadsorbent, mercury metal.

Pendahuluan

Perkembangan aktifitas penambangan emas tanpa izin (PETI) yang dilakukan oleh masyarakat memberikan dampak positif terhadap peningkatan ekonomi rakyat namun menimbulkan efek negatif terhadap lingkungan berupa pencemaran lingkungan. Untuk memisahkan emas dari butiran-butiran pasir digunakan merkuri atau raksa yakni unsur kimia yang berbentuk cair dan bersifat toksik (Edward, 2008).

Merkuri (Hg) adalah suatu pencemar global yang mempengaruhi kesehatan manusia dan ekosistem (Driscoll, et al., 2013). Nilai Ambang Batas merkuri yang ditetapkan oleh kantor Menteri Kependidikan Lingkungan Hidup, 2004 untuk biota laut yaitu 0,001 ppm. Metode pengolahan menggunakan

metode yang paling efektif dalam meminimalisir konsentrasi logam berat pada air limbah (Bina, et al., 2009). Salah satu koagulan alami yang dapat digunakan adalah kitosan. Kitin dan kitosan ditemukan melimpah dari crustaceans seperti udang dan kepiting (Hassan et al., 2009).

Koagulan alami memiliki keunggulan dibandingkan koagulan komersial dalam hal ketersediaan bahan baku yang melimpah, murah, ramah lingkungan, multifungsi, dan *biodegradable* (Fatehah et al., 2013). Kitin dan kitosan bersifat nontoksik dan *biodegradable* (Palpandi et al., 2009., El-Hefian & Yahaya, 2010).

Penelitian kami sebelumnya menunjukkan bahwa kitosan yang diperasih dari kulit udang memiliki kemampuan mengabsorpsi logam Pb(II)

dari limbah cair pabrik gula Tolangohula kabupaten Gorontalo (Lukum & Djafar, 2012). Peneliti lainnya melaporkan bahwa kitosan merupakan koagulan yang efektif dalam menurunkan kadar COD dan turbiditas limbah cair industry tekstil sebesar 72,5% dan 94,9% (Hassan *et al.*, 2009). Efisiensi kitosan untuk menghilangkan kekeruhan pada air laut lebih besar dibandingkan dengan fero sulfat dan memiliki efisiensi yang sama dengan tawas (Altaher, 2012). Kitosan dan derivatnya menunjukkan kemampuan adsorpsi yang baik terhadap logam arsen, produknya murah dan mudah didapat (Pontoni & Fabbricino, 2012). Adsorpsi Hg(II) oleh kitosan dan derivatnya diasumsikan terjadi melalui interaksi tunggal atau campuran: kelat atau koordinasi dengan cara menggantung pada gugus amino atau berkombinasi dengan gugus hidroksi visinal, terjadi gaya tarik eletrostatik dalam media asam atau pertukaran ion dengan gugus amino terprotonasi (Miretzky & Cirelli, 2009).

Metode Penelitian

Penelitian ini dirancang dalam empat tahap. Tahap I diawali dengan pengumpulan dan penyiapan bahan limbah kulit udang di daerah Gorontalo, dan diikuti dengan isolasi kitin meliputi deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi dan deasetilasi serta karakterisasi kitosan yang diperoleh. Tahap II yaitu Optimasi pH dan dosis terhadap logam Hg(II) di laboratorium. Tahap III dilakukan analisis kadar logam berat merkuri di perairan penambangan, yang terdiri dari beberapa titik, yaitu : titik pertama dibagian hulu sebelum aktifitas PETI, titik kedua disekitar aktifitas PETI, titik ketiga setelah aktifitas PETI dan titik empat di muara sungai atau daerah pantai. Terakhir untuk Tahap IV adalah kitosan yang paling prospektif diaplikasikan ke sampel perairan penambangan, yang terdiri dari beberapa titik, yaitu :

titik pertama dibagian hulu sebelum aktifitas PETI, titik kedua disekitar aktifitas PETI, titik ketiga setelah aktifitas PETI dan titik empat di muara sungai.

Prosedur Kerja

1. Isolasi Kitosan

Prosedur isolasi kitosan dalam penelitian ini dilakukan dengan tahapan sebagai berikut deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi, deasetilasi.

2. Karakterisasi Kitosan

Tahapan karakterisasi kitosan dilakukan penentuan kadar air, kadar abu, uji kelarutan dan penentuan derajat deasetilasi.

3. Optimasi Kitosan

Prosedur kerja untuk optimasi kitosan dilakukan untuk menentukan pH optimum dan dosis optimum kitosan prospektif.

4. Analisis Kualitatif dan Kuantitatif Sampel Air

Sampel dalam penelitian ini adalah air dari daerah aliran sungai sekitar aktifitas PETI. Uji kualitatif dengan menggunakan reagen yang spesifik untuk logam Hg. Uji kuantitatif menggunakan metode SSA.

5. Aplikasi Kitosan Prospektif

Kitosan prospektif diaplikasikan pada sampel air dari sungai sekitar aktifitas PETI.

6. Metode Analisis

Metode analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi kitosan adalah metode FT-IR. Adapun untuk analisis Hg menggunakan metode spektrofotometer serapan atom (SSA).

Hasil Penelitian

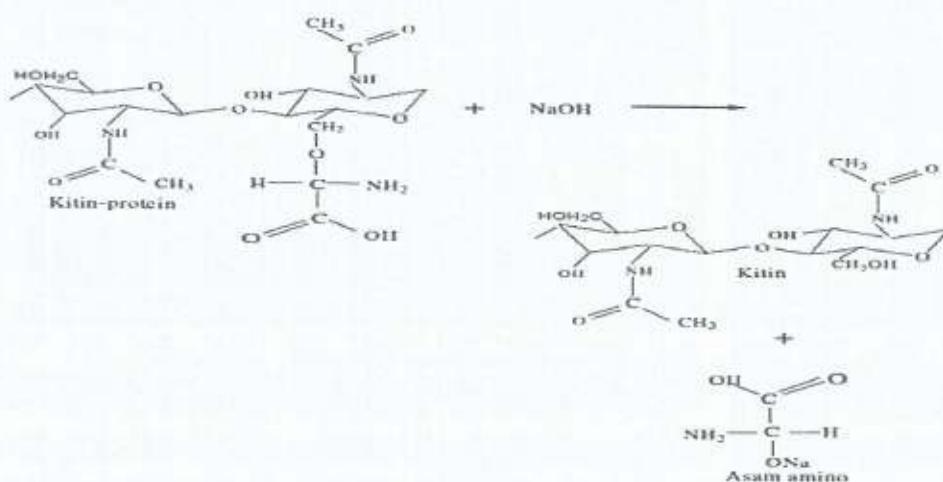
1. Tahap Isolasi Kitosan dari Kulit Udang Windu (*Peneaus Monodon*)

Deproteinase

Deproteinase bertujuan untuk menghilangkan protein dengan cara memutuskan ikatan antara kitin dan protein yang terkandung dalam kulit udang menggunakan larutan NaOH 3,5% (rasio 1:10), lalu dipanaskan pada suhu 90°C dan diaduk selama 4 jam kemudian disaring, filtrat yang

dihasilkan mengandung Na-proteinase, dimana ion Na^+ mengikat ujung rantai protein yang bermuatan negatif. Reaksi pada tahap deproteinasi dapat dilihat pada Gambar 1.1 sebagai berikut:

Hasil deproteinasi berbentuk serbuk berwarna coklat muda dengan rendemen sebesar 51,72 %. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah protein yang telah terikat dengan ion Na^+ yang terlarut dalam air sebesar 48,28%.



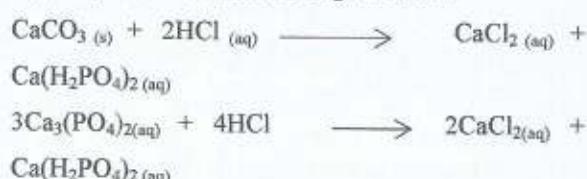
Gambar 1. Reaksi Antara Protein dan Basa

Hasil deproteinasi berbentuk serbuk berwarna coklat muda dengan rendemen sebesar 51,72 %. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah protein yang telah terikat dengan ion Na^+ yang terlarut dalam air sebesar 48,28%.

Demineralisasi

Tahapan berikutnya adalah demineralisasi, yaitu penghilangan mineral-mineral yang terkandung dalam kulit udang (*peneaus monodon*), yaitu kalsium karbonat (CaCO_3) dan kalsium fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Vani & Shaleesha, 2013). Menggunakan HCl 2N (rasio 1:7). Hasil demineralisasi terbentuk warna coklat tua dengan rendemen sebesar 24,98 %. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah garam mineral dalam kulit udang yang terlarut dalam proses demineralisasi

sebesar 75,02 %. Reaksi (Lukum & Usman, 2009) terjadinya demineralisasi sebagai berikut:



Dalam penelitian ini adanya gas karbon dioksida pada reaksi di atas ditunjukkan oleh adanya gelembung gas pada saat residu ditambahkan HCl.

Depigmentasi

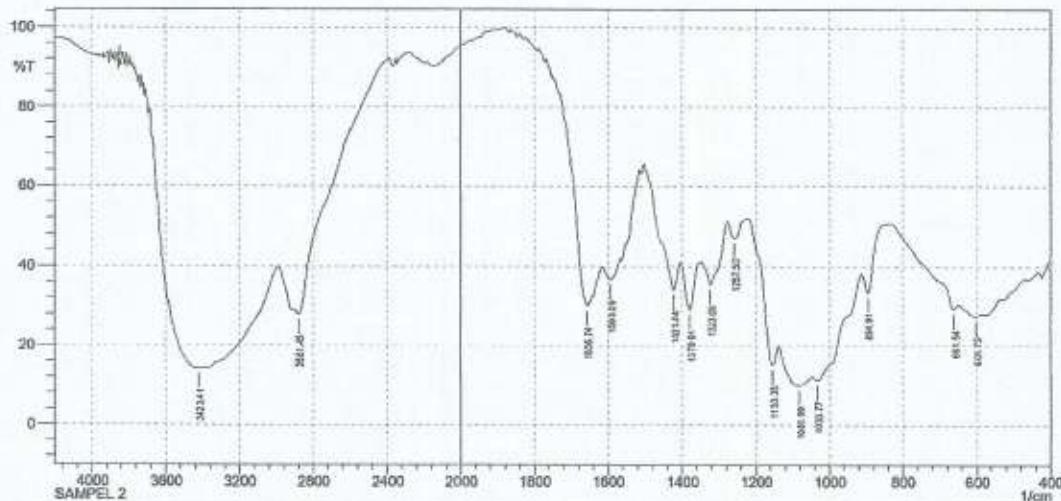
Hasil demineralisasi dilakukan tahapan depigmentasi untuk menghilangkan kandungan zat warna dalam kitin yang termasuk jenis karotenoid, yaitu *red-orange astaxanthin* (Sukma & Lusiana, 2014). Penghilangan zat warna dilakukan dengan

penambahan H_2O_2 2% (rasio 1:10) pada suhu kamar selama 5 menit disertai pengadukan. Kitin hasil depigmentasi berbentuk serbuk berwarna coklat muda dengan rendemen sebesar 22,71%.

Deasetilasi

Tahap deasetilase kitin menjadi kitosan dilakukan dengan cara merendam sampel kedalam

$NaOH$ 50% dengan rasio 1:10 pada suhu 120° C selama 1 jam. Selanjutnya sampel dicuci dengan akuades sampai pH netral dan dikeringkan pada suhu 60° C selama 4 jam. Produk yang diperoleh dari proses ini dinamakan kitosan dan selanjutnya dianalisis derajat deasetilasinya dengan menggunakan FTIR. Berikut ini spektra infra merah sampel kitosan disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra Infra Merah Kitosan Hasil Isolasi dari Kulit Udang Windu (*P. monodon*)

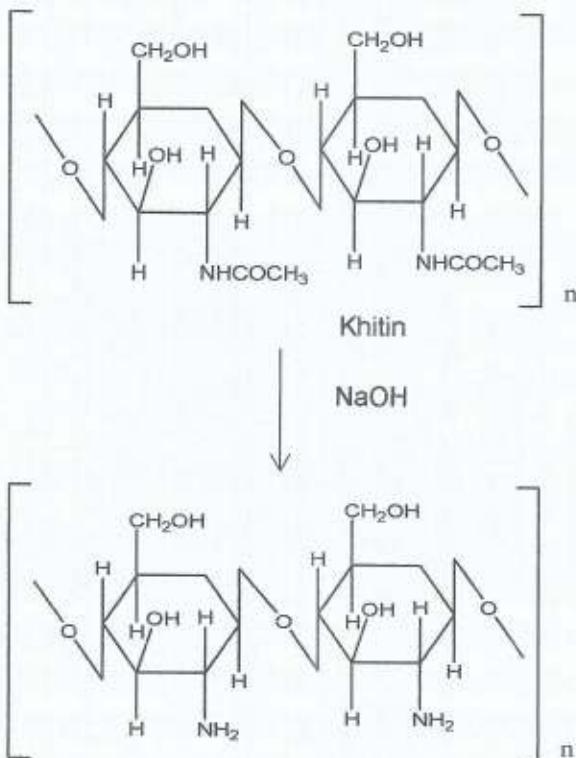
Kitosan yang terbentuk dari hasil deasetilasi berwarna putih kecoklatan dengan derajat deasetilase 73, 88 % sangat memenuhi standar mutu kitosan perdagangan yakni lebih besar 60% (Rahayu, 2007) dan rendemen yang dihasilkan sebesar 17,73 %.

Gambar 5.3 menunjukkan proses penghilangan gugus asetil (deasetilasi) pada khitin dengan basa kuat $NaOH$. Tabulasi data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dari limbah kulit udang (*Peneaus monodon*) ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 5.1. Tabulasi data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dan literatur

Gugus fungsi	Ikatan (jenis vibrasi)	Bilangan gelombang (cm^{-1}) kitosan literature	Bilangan gelombang (cm^{-1}) hasil penelitian
Hidroksil	O-H stretching	3450,3340	3423,41
Alkil	CH (-CH ₂ -) streching asym	2864	2881,45
Amida II	Mainly-NH in planedeformation	1650	1656,74
Amina	NH stretching	1580	1593,09

Alkil	$\text{CH}(-\text{CH}_2-)$ bending asym	1418	1421,44
Alkil	$\text{CH}(-\text{CH}_2-)$ bending sym	1377	1379,01
Karbonil	C-O (-C-O-C-) streching asym	1082	1081,99
Karbonil	C-O (-C-O-C-) streching sym	1033	1033,77



2. Karakterisasi Kitosan dari Kulit Udang Windu

Penentuan Kadar air

Salah satu sifat kitosan adalah mudah diuraikan oleh mikroba/mengalami degradasi. Kadar air kitosan bergantung kepada kelembaban relative udara sekeliling tempat penyimpanan karena kitosan bersifat hidroskopik, mudah menyerap air dari udara sekitar 230 – 440%, terutama selama masa penyimpanan (Dewi dan fawzya 2006). Tingginya

kadar air juga disebabkan oleh tingginya konsentrasi HCl yang digunakan pada proses demineralisasi kulit udang. Kandungan mineral tersebut, walaupun rendah, mengakibatkan daya ikat kitosan terhadap air semakin. Kadar Air kitosan hasil penelitian ini menunjukkan sebesar 6,48%. Hasil ini sesuai dengan standar yang diperlukan yaitu <10%.

Penentuan Kadar Abu

Kadar abu merupakan ukuran keberhasilan proses dimenatalisasi pada pembuatan kitosan.

Semakin rendah kadar abu, tingkat kemurnian kitosan semakin tinggi. Hasil analisis kadar abu adalah sebesar 0,40%, dimana hasil ini sesuai dengan dengan kadar abu yang dipersyaratkan, yakni tidak besar dari 2%. Menurut Anoymous dalam Murtihasari dkk, penggunaan konsentrasi larutan NaOH dan suatu deasetilasi mempengaruhi kadar abu pada kitosan.

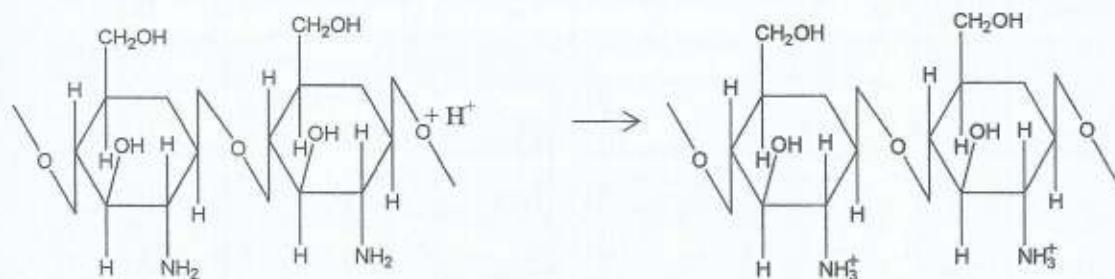
Uji Kelarutan Kitosan

Kitosan tidak larut dalam air, sedikit larut dalam HCl, HNO₃, H₃PO₄ dan tidak larut dalam H₂SO₄. Kitosan hanya dapat larut dalam asam encer, seperti asam asetat, asam sitrat, kecuali kitosan yang disubtitusi dapat larut dalam air. Adanya gugus

karboksil dalam asam asetat akan memudahkan pelarutan kitosan karena terjadi interaksi hidrogen antara gugus karboksil dengan gugus amjna dari kitosan (Lukum & Usman, 2009).

Dalam penelitian ini untuk uji sifat kelarutan digunakan air, HCl, HNO₃, NH₃, Na₂SO₄, dan CH₃COOH 1%. Kitosan yang dihasilkan dalam penelitian ini memiliki sifat kelarutan yang samadengan kitosan standar. Yaitu larut dalam asetat encer, sedikit larut dalam HCl, HNO₃, serta tidak larut dalam air, NH₃, dan NaSO₄.

Kitosan menunjukkan kelarutan dalam larutan asam asetat 1%. Reaksi pelarutan kitosan dalam larutan asetat 1% adalah sebagai berikut:



Gambar 4. Reaksi Pelarutan Kitosan dalam Larutan Asam Asetat 1%

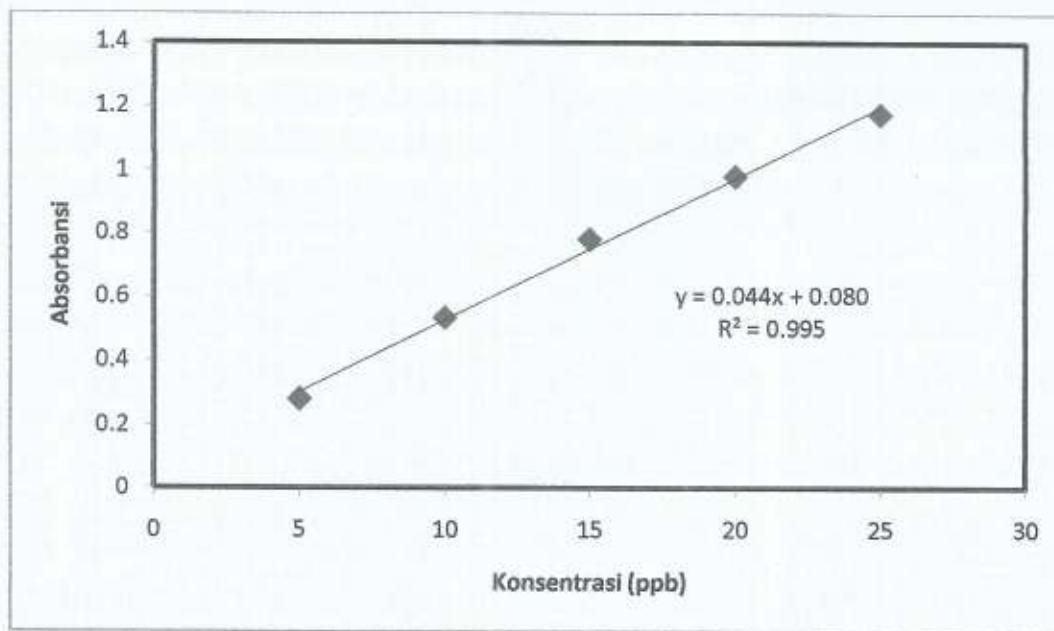
Sepasang elektron bebas pada atom hidrogen menyebabkan gugus amino pada kitosan bersifat basa Lewis. Ketika kitosan dilarutkan dalam asetat, gugus aminoakan mengikat ion H⁺ dan membentuk senyawa kitosan yang bersifat kationik (Lukum & Usman, 2009).

3. Optimasi pH dan dosis kitosan dari Kulit

Udang Windu (*Peneaus Monodon*)

Optimasi pH dalam penelitian ini dilakukan setelah diperoleh dosis optimum kitosan. Optimasi

pH dan dosis optimum kitosan diawali dengan pembuatan kurva baku dari larutan baku Hg(II). Data Hasil kurva baku berbagai variasi konsentrasi larutan baku disajikan pada Gambar 5. Penentuan dosis optimum kitosan dilakukan dengan memvariasikan dosis kitosan 0, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, dan 1,5 g yang masing-masing dilarutkan dalam 100 mL larutan Hg(II) 10 ppb. Hasil uji optimasi dosis kitosan terhadap sampel larutan HgNO₃ disajikan pada Tabel 2.



Gambar 5.5. Kurva Baku Larutan Standar Hg(II)

Tabel 5.2. Hasil Uji Optimasi Dosis Kitosan Terhadap Sampel Larutan Hg(II)

No	Dosis Kitosan (mg)	Volume larutan Hg(II) (mL)	Absorbans	Konsentrasi Hg Akhir ($\mu\text{g/L}$)	Hg Teradsorpsi (μg)	Removal Hg (%)
1	0	100	0,1916	10	0	0
2	300	100	0,0952	1,22	8,78	87,8
3	600	100	0,1733	2,88	7,12	71,2
4	900	100	0,1996	3,44	6,56	65,6
5	1200	100	0,0584	0,44	9,56	95,6
6	1500	100	0,1074	1,48	8,52	85,2

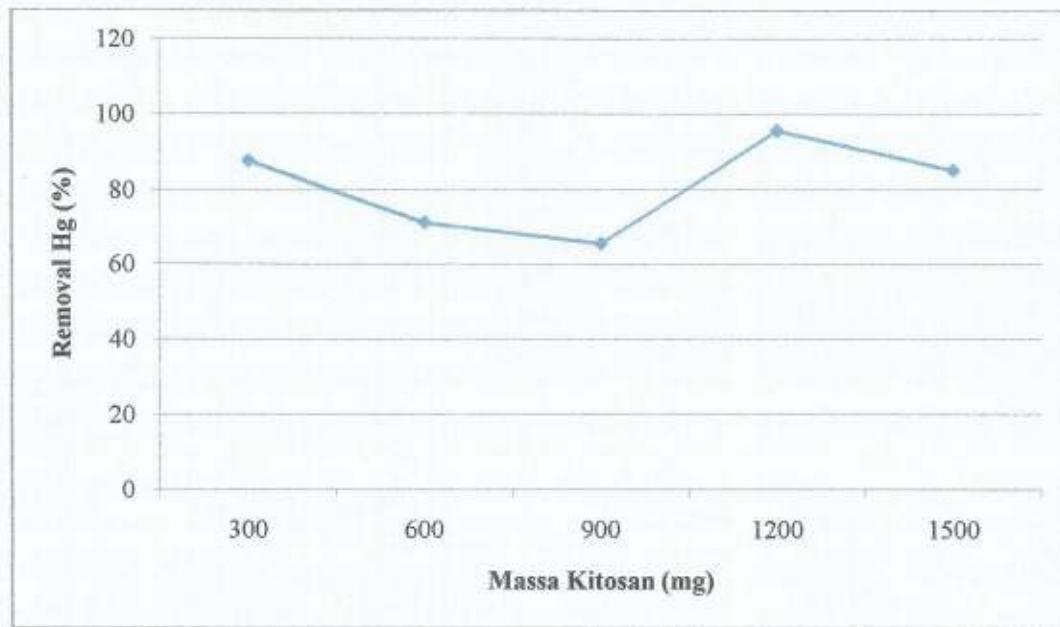
Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa setelah penambahan kitosan pada setiap larutan Hg(II), kadar merkuri mengalami penurunan. Penambahan kitosan sebesar 0,3 g menghasilkan penyerapan konsentrasi merkuri sebesar 87,8 %. Besarnya persentase penyerapan tersebut terus bertambah hingga mencapai tingkat penyerapan tertinggi yaitu sebesar 72,36 % pada massa 1,2 g.

Dari Tabel 2 dapat digambarkan persentase removal Hg(II) oleh kitosan dalam grafik sebagaimana diilustrasikan dalam Gambar 6.

Gambar 6 menunjukkan bahwa dosis kitosan optimum ditentukan oleh besarnya persentase removal merkuri oleh kitosan. Persentase removal merkuri yang tertinggi pada dosis kitosan 1,2 g. Mekanisme penghilangan merkuri baik dalam bentuk

senyawa organik maupun anorganik dalam air dapat dilakukan dengan proses koagulasi atau co-presipitasi (Lukum & Djafar, 2012). Mekanisme koagulasinya adalah merkuri bertindak sebagai penukar ion,

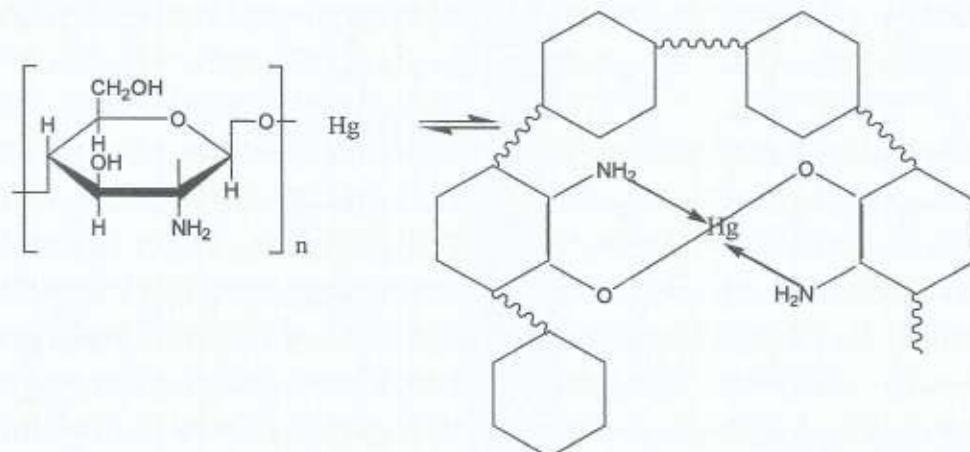
dimana proton yang dimiliki logam merkuri (Hg^{2+}) dipertukarkan dengan elektron yang dimiliki oleh nitrogen (N) yang berasal dari garam amina yang terbentuk karena hasil reaksi dengan asam.



Gambar 6. Kemampuan Kitosan untuk Mengadsorpsi Logam Hg(II) pada Berbagai Massa, pH =2

Logam berat apabila direaksikan dengan kitosan yang memiliki gugus amina maka akan

berubah menjadi koloid dan koloid inilah yang disebut flok.



Gambar 7. Mekanisme Pengikatan Logam Merkuri oleh Kitosan

Kitosan dapat mengadsorpsi logam berat (merkuri) pada saat gugus aktif amino (-NH₂) tidak bermuatan. Hal ini menunjukkan mekanisme adsorpsi yang terjadi pada kitosan yaitu melalui mekanisme pembentukan khelat (Hayu, *et al*; 2006). Pada saat teradsorpsi, ion Hg(II) membentuk cincin khelat yang beranggotakan lima dengan atom nitrogen dan atom oksigen dari kitosan. Interaksi yang terjadi antara ion Hg(II) dengan kitosan merupakan interaksi elektrostatik dan kemungkinan khelat yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 5.7. Suatu logam (M) tersebut pada contoh di atas akan terikat atau terserap, terkumpul dan terjadilah flok-flok logam.

Tabel 3. Data Optimasi pH Larutan Kitosan Dosis 10 g Terhadap Konsentrasi Merkuri

No	pH larutan Kitosan	Absorbans	Konsentrasi Hg Akhir (µg/L)	Hg Teradsorpsi (µg)	Removal Hg (%)
1	2	0,0584	0,44	9,56	95,6
2	6	0,0114	0,2649	9,7351	97,351
3	7	0,0010	0,079	9,921	99,27
4	8	0,0021	0,0144	9,9856	99,856
5	9	0,0068	0,1797	9,8203	98,203

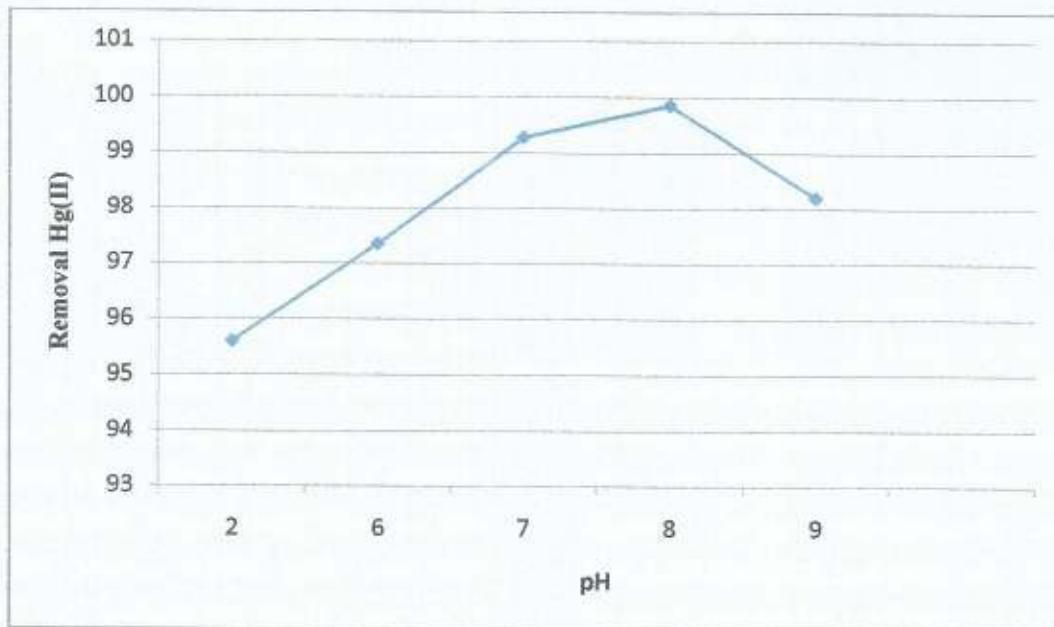
Tabel 3 menunjukkan penghilangan merkuri terbesar pada pH 9 dengan menggunakan dosis optimum kitosan 1,2g. Berdasarkan Tabel 5.4 dapat dibuat grafik optimasi pH kitosan terhadap removal Hg yang disajikan pada Gambar 8.

Kurva di atas menunjukkan bahwa pH larutan sampel merupakan faktor yang sangat berpengaruh dalam adsorpsi logam yang terkandung dalam sampel. pada pH 6 hingga 9 terjadi peningkatan adsorpsi, kondisi persersetase removal merkuri terbesar berada pada pH 9. Hal ini didukung oleh (Kovacevic *et. Al*,1999) bahwa pada larutan dengan nilai pH yang berbeda ion logam hadir dalam

Kitosan dengan kemampuan daya ikat atau daya serapnya mampu dijadikan koagulan yang tidak berbahaya.

Selanjutnya untuk menentukan pH optimum maka digunakan dosis optimum kitosan yang diperoleh. Berdasarkan pengukuran tersebut diperoleh data absorbans (Y) sampel pada berbagai variasi pH. Selanjutnya nilai absorbans tersebut dimasukkan ke persamaan kurva baku, sehingga diperoleh konsentrasi merkuri dalam sampel pada berbagai variasi pH, secara rinci disajikan pada Tabel 3 berikut:

bentuk yang berbeda-beda. Pada pH dibawah 7, Hg²⁺ merupakan ion utama. Namun dengan peningkatan pH dari 6 hingga 9, ion HgOH⁺ mendominasi. Oleh sebab itu, dengan bertambahnya nilai pH dari 6 hingga 9 maka adsorpsi ion Hg dapat meningkat. Hal ini dikarenakan meningkatnya interaksi elektrostatik antara kitosan dan ion Hg dan ion HgOH⁺. Sebaliknya pada pH 10 penyerapan ion Hg oleh kitosan menurun dikarenakan interaksi elektrostatik yang lemah dimana ion Hg(II) dengan pembentukan ion merkuri (II) hidroksida (Hg(OH)₂) (Hayu, *et al*; 2006).



Gambar 8. Kurva Optimasi pH larutan Kitosan dosis 1,2g terhadap Persentaseremoval Hg

4. Aplikasi Produk Kitosan

Uji Kualitatif Sampel

Uji kualitatif sampel dilakukan sebagai tahap awal untuk menentukan ataupun

mengidentifikasi adanya logam merkuri disekitar perairan PETI. Berikut ini disajikan data uji kualitatif logam merkuri pada sampel air dilingkungan PETI.

Tabel 4. Data Uji Kualitatif Logam Merkuri pada Sampel Air DilingkunganPETI Sungai Bone Provinsi Gorontalo

No	Reagen Spesifik	Reaksi	Hasil Pengamatan	Kesimpulan
1.	HCl	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2 \downarrow$	Endapan warna putih	Positif Hg
2.	NaOH	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg(OH)}_2 \downarrow$	Endapan warna putih	Positif Hg
3.	KI	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{KI}^- \rightarrow \text{HgI}_2 \downarrow$	Endapan warna mera bata	Positif Hg
4.	NH ₃	$\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NH}_3)_2 \downarrow$	Endapan warna kuning	Positif Hg

Berdasarkan Tabel 4 di atas, dapat dilihat bahwa kelima reagen spesifik yang digunakan menunjukkan positif sampel tersebut mengandung logam merkuri. Selanjutnya untuk menentukan kadar logam merkuri dalam penelitian ini digunakan analisis SSA (Spektrofotometri Serapan Atom).

Uji Kuantitatif Sampel Secara SSA

Uji kuantitatif pada tahap ini dilakukan sebelum proses adsorbs. Hasil uji kuantitatif pada sampel di lingkungan perairan PETI Sungai Bone Bolango disajikan pada Tabel 5 berikut:

Tabel 5. Data Uji Kuantitatif Logam Merkuri pada Sampel Lingkungan Perairan Peti Sungai Bone Bolango Menggunakan Analisis SSA

No	Lokasi	Konsentrasi ($\mu\text{g/L}$)
1.	Desa Mohutango	2,04
2.	Desa Poduoma	0,22
3.	Desa pangi	0,09
4.	Desa Bulabo	0,07
5.	Desa Tilangobula	0,01

Data dalam Tabel 5 di atas menunjukkan bahwa semua lokasi perairan lingkungan PETI sudah tercemar oleh logam merkuri. Hal ini bila dibiarkan terus menerus akan mengakibatkan lingkungan pada kelima desa tersebut menjadi tidak aman bagi kehidupan baik manusia dan hewan yang ada di daerah itu. Olehnya itu, harus ada upaya untuk

menanggulangi masalah lingkungan tersebut yakni melalui cara memanfaatkan produk teknologi kitosan yang barsal dari limbah kulit udang yang dapat digunakan sebagai bioadsorben ramah lingkungan. Pada Tabel 6 disajikan hasil penggunaan bioadsorben kitosan yang prospektif terhadap logam merkuri pada sampel yang berasal dari ke lima titik tersebut.

Tabel 6. Data Hasil Uji Logam Merkuri Setelah Diadsorpsi dengan Kitosan Menggunakan Metode Batch.

No	Lokasi	Konsentrasi Hg sebelum diadsorpsi dengan kitosan ($\mu\text{g/L}$)	Konsentrasi Hg setelah di adsorpsi dengan kitosan ($\mu\text{g/L}$)	Removal Hg (%)
1.	Desa Mohutango	2,04	1.12	54,90
2.	Desa Poduoma	0,22	0	100
3.	Desa pangi	0,09	0	100
4.	Desa Bulabo	0,07	0	100
5.	Desa Tilangobula	0,01	0	100

Berdasarkan tabel di atas, produk kitosan yang dihasilkan mampu untuk mengadsorpsi logam merkuri sebesar 54,90% pada lokasi pertama yakni di Desa Mohutango bagian hulu sungai tempat aktivitas masyarakat PETI. Kemampuan kitosan mengadsorpsi logam disebabkan karena adanya gugus amino dan hidroksil. Berdasarkan deret kekuatan ligand dalam spektrokimia, gugus hidroksil terletak di sebelah kiri gugus amino, sehingga gugus amino lebih kuat dibanding gugus hidroksil dalam mengadsorpsi. Iniberarti bahwa pada proses adsorpsi ion logam

lebih mudah berikatan dengan gugus amino dari padagugus hidroksil (Oxtoby, *et al.* 2003; Jin, 2002).

Kesimpulan

- Kitosan diperoleh dari *Peneaus monodon* dapat digunakan sebagai koagulan alami yang ramah lingkungan dan dapat digunakan sebagai adsorben pada logam berat Hg(II). Masa optimum kitosan yang diperoleh untuk mengadsorpsi Hg(II) adalah 1,2 gr dengan pH optimum 8 untuk 100 mL sampel yang

- mengandung $10 \frac{\mu g}{L}$ Hg (II) dengan perolehan removal Hg(II) sebesar 99,86 % atau $9,986 \frac{\mu g}{L}$.
- Produk kitosan dapat di aplikasikan sebagai bioadsorben ramah lingkungan yang dapat menurunkan kadar logam merkuri di lingkungan perairan PETI Sungai Bone Provinsi Gorontalo sebesar 54,90 %.

Daftar Pustaka

- Altaher, H. 2012. Abstract: The Use Of Chitosan As A Coagulant In The Pre-Treatment Of Turbid Sea Water. *Journal of Hazardous Materials* Volumes 233–234, (30): 97–102.
- Bina, B., Mehdinejad, M. H. ,Nikaeen, M.& Attar, M.H. 2009. Effectiveness Of Chitosan As Natural Coagulant Aid In Treating Turbid Waters. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 6(4):247-252.
- Driscoll, C.T, Mason R. P, Chan H. M, Jacob, D. J, Pirrone N. 2013. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environ Sci Technol*, Vol. 47 (10), Abstract
- Edward. 2008. Pengamatan Kadar Merkuri Di Perairan Teluk Kao (Halmahera) Dan Perairan Anggai (Pulau Obi) Maluku Utara. *Makara, Sains, Volume 12, No. 2* : 97-101
- Elhefian, E.A. and Yahaya, A.H. 2010. Rheological Study Of Chitosan And Its Blends: An Overview. *Maejo Int. J. Sci. Technol*, 4(02):210-220
- Fatehah, M.O., Hossain, S., and Teng, T.T., 2013. Comparative Study on Natural and Commercial Coagulants: Treatment of Semiconductor Wastewater in Sludge Production and Removal of Heavy Metals. *Ijisme, Vol. 1(7)*: 1-8
- Hasan, M.A.A., Li, T.P., & Noor, Z.Z. 2009. Coagulation And Flocculation Treatment Of Wastewater In Textile Industry Using Chitosan. *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*, Vol. 4(I):43-53
- Hayu, L.P., Sabarudin, A., Sulistyarti, H. 2006. Automated Pretreatment System untuk Pemekatan Ion Tembaga(II) dalam Perairan menggunakan Kitosan berikatan Silang. *Jurnal Jurusan Kimia*. Fakultas MIPA. Universitas Brawijaya, Malang.
- Kovacevic, G., Kastori, R., and Merkulov, L.J., 1999, Dry Matter and Leaf-structure in young Wheat Plants as Affected by Cadmium, Lead and Nickel. *Bio. Plant.*, 42, 1, 119-123.
- Lukum, A& Djafar, F. 2012. Application Of Chitosan From *Peneaus Monodon* As Coagulant Of Pb(II) In Waste Water From Tolangohula Sugar Factory Kabupaten Gorontalo. *Indo J Chem*.Vol 12 (3): 297-301.
- Lukum, A., and Usman, A. 2009. Isolasi dan Karakterisasi Kitosan dari Kulit Udang Windu (*Peneaus monodon*) yang dibudidayakan di Gorontalo. *J. Entropi*, Vulome 5 no 1 hal 56-73
- Miretzky, P., Cirelli AF. 2009. Hg(II) Removal From Water By Chitosan And Chitosan Derivatives: A Review. *Journal of Applied Polymer Science* Vol 79(3):466–472.
- Oxtoby, et al. 2003. *Prinsip-Prinsip Kimia Modern*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Pontoni, L. and Fabbricino, M. 2012. Abstract: Use Of Chitosan And Chitosan-Derivatives To Remove Arsenic From Aqueous Solutions—A Mini Review. *Carbohydrate Research*.Volume 356: 86–92

Rahayu, L. H, et al. (2007). Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Jurnal Reaktor*, Vol. 11, No.1, Juni 2007, Hal.:45-49

Sukma, Sari., Lusiana, Sri Eva., Masruri, Suratmo, 2014. Kitosan dari Rajungan Lokal Portunus pelagicus asal Probolinggo Indonesia. *Kimia Student Journal*. Vol 2, No. 2: Hal 506-512.

Vani R, and Shaleesha A.Stanley,2013. Studies on the Extraction of Chitin and Chitosan from Different Aquatic Organisms. *Advanced BioTech*, 12 (12) : 12-15.

Chitosan Product as Bioadsorbent of Mercury Metal in Bone River Province of Gorontalo

Astin Lukum, Asda Rauf, and Kostiwawani Sukamto

Department of Chemistry
Universitas Negeri Gorontalo

IC on MNS

Kuta-Bali, 07 Sep 2017

Background

```

graph TD
    A[Unplanned and mining by the community causing negative effects of environment pollution] --> B[Hg is one of global polluters which may give bad impacts to human health and ecosystem]
    B --> C[The method that effective in managing metal is by coagulation method with natural coagulant, one of which can be used is CHITOSAN]
    C --> D[Chitosan are not TOXIC and BIODEGRADABLE]
    D --> E[Chitosan in this study comes from shrimp shell waste containing chitosan (15% - 50%) which can be converted into chitosan through Deacetylation process]
    
```

Theoretical Frameworks

Related Research

- Chitosan was effective to reduce COD level and turbidity of textile industry liquid waste as much as 72.5% and 94.9% (Hassan et al., 2009)
- Chitosan obtained from Gorontalo shrimp shell wastes was able to adsorb Pb(II) from Sugar Factory Talaingha, Gorontalo (Lukum & Djatmika, 2012)
- Chitosan and its derivatives displayed good adsorption capacities toward arsenic (Ponsoni & Fabrisimo, 2012)
- The efficiency of chitosan in reducing the turbidity of sepiate was higher than Ferric sulfate and was similar with that of alum (Atather, 2012)

Tools and Materials

Tools

The used instruments in this study were analytical balance, a set of glassware, oven, centrifuge, furnace, atomic absorption spectrometer (AAS, AA240PT2 VARIAN), and infrared spectrometer (FTIR).

Materials

The shrimp shell was obtained from Gorontalo. The chemicals employed were standard solution of Hg²⁺(NO₃)₂, HCl, NaOH, hydrogen peroxide, nitric acid, ammonia, sodium sulfate and methanol.

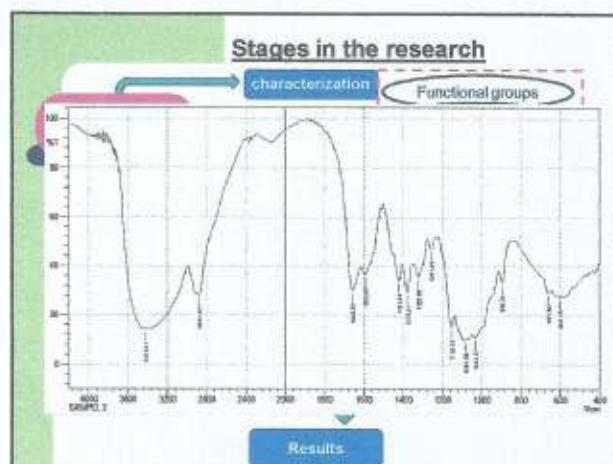
Stages in the research

J out to transform chitin into chitosan.
in NaOH 50% (ratio 1:10)

Chemical structures:

Chitin: CC(=O)OC[C@H]1C[C@H](C[C@H]1O)C

Chitosan: CC(=O)OC[C@H]1C[C@H](C[C@H]1O)C(=O)O



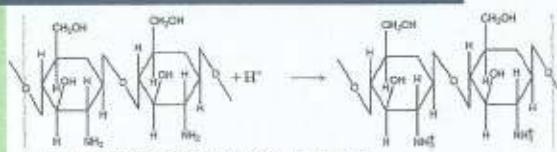
Stage of Isolation of Chitosan from Shrimp Skin

Treatments	Results	Yield (%)
Deproteinase	Powder is dark brown	51,72
Demineralization	Powder is dark brown	24,98
Depigmentation	Powder is light brown	22,71
Deacetylation	Powder is brownish white	17,73

Chitosan chemical analysis

Parameter	Standard chitosan	Chitosan (experimental)
Water content	≤ 10 %	6,49 %
Ash content	≤ 3 %	0,40 %
Degree of deacetylation	≥ 69 %	73,88 %
Solubility:		
- Water	Insoluble	Insoluble
- HCl concentrated	Slightly soluble	Slightly soluble
- HNO_3	Slightly soluble	Slightly soluble
- CH_3COOH 1%	Soluble	Soluble
- NH_3 concentrated	Insoluble	Insoluble
- Na_2SO_4 2%	Insoluble	Insoluble

Chitosan chemical analysis



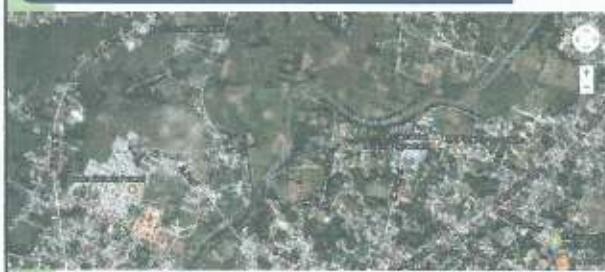
A pair of free electrons in a hydrogen atom causes the amine group on the chitosan to be Lewis base.

The amino group will bind H^+ ions and form a cationic chitosan compound (Lukum, 2009).

Qualitative Test of Mercury on Water In the mining area, Bone River Gorontalo Province

Reagents	Reaction	Results	Conclusions
HCl	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2\downarrow$	The precipitated white	Positive Hg
NaOH	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2\downarrow$	The precipitated white	Positive Hg
KI	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{HgI}_2\downarrow$	The precipitated red brick	Positive Hg
NH ₃	$\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NH}_3)_2\downarrow$	The precipitated yellow	Positive Hg

Bone River, Gorontalo Province



Source: Google Maps

Quantitative mercury test on water samples in Bone River mining areas using AAS analysis

No	Locations	Concentrations ($\mu\text{g/L}$)
1.	Mohutango Village	2,04
2.	Poduoma Village	0,22
3.	Pangi Village	0,09
4.	Bulabo Village	0,07
5.	Tilangobula Village	0,01

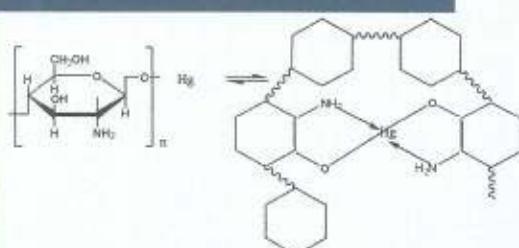
Mercury test result after adsorption with chitosan using Batch Method.

No	Locations	Hg con. before in adsorption ($\mu\text{g/L}$)	Hg con. after adsorption ($\mu\text{g/L}$)	Removal Hg (%)
1.	Mohutango Village**	2,04	1,12	54,90*
2.	Poduoma Village	0,22	0	100
3.	Pangi Village	0,09	0	100
4.	Bulabo Village	0,07	0	100
5.	Tilangobula Village	0,01	0	100

*Chitosan product capable to adsorb mercury metal equal to 54,90%

**Mohutango Village is the upstream part of the river where mining activities

The Mechanism of Binding of Mercury by Chitosan



The interaction of chitosan with metal ions occurs because of the process of complexing, ion exchange, and chelating processes that occur during the process.

Conclusions

Chitosan product can be applied as an environmentally friendly bioadsorbent that can reduce mercury content in mining area without permission of Bone River Gorontalo Province, amounting to 54.90%.

THANK YOU!