

1. Pendahuluan

Pencemaran logam berat dari limbah cair sebagai hasil ikutan proses produksi, terus-menerus mengalami peningkatan seiring dengan kemajuan industri terutama industri tekstil dan industri elektroplating. Logam berat pada industri tersebut berfungsi sebagai bahan baku, bahan tambahan maupun katalis. Penyebab terjadinya pencemaran ion logam berat biasanya berasal dari masukan air yang terkontaminasi oleh limbah buangan industri dan pertambangan, serta pembakaran bahan bakar fosil. Limbah cair yang mengandung logam berat berasal dari industri dapat mengganggu kesehatan manusia [1] dan dapat berpengaruh langsung maupun terakumulasi pada rantai makanan walaupun konsentrasinya sangat rendah [2].

Logam berat adalah salah satu spesies yang paling berbahaya, karena sifatnya yang beracun. Logam berat seperti kobalt, merkuri, tembaga, seng, kromium, kadmium, timah, nikel, arsenik, dan lain-lain dapat masuk ke air (langsung atau tidak langsung) melalui berbagai industri, seperti pupuk, pertambangan, pengecatan, baterai, dan cat atau tekstil [3-5]. Logam berat bersifat toksik, tidak dapat terbiodegradasi, dan ada dalam berbagai tingkat oksidasi untuk waktu yang lama di lingkungan. Karena itu, penting untuk menghilangkan ion logam berat dari air limbah yang terkontaminasi logam berat sebelum dibuang ke lingkungan [6].

Berbagai macam teknologi telah dikembangkan untuk mengatasi permasalahan logam berat [7-8]. Ion logam berat pada umumnya sering dipisahkan dengan cara kimia [9] seperti pertukaran ion [10-12] dan pengendapan dengan bahan kimia tertentu untuk diendapkan sebagai hidroksidanya [13-14]. Sebaliknya, pemisahan ion logam secara fisika untuk ion logam tersebut seperti koagulasi atau flokulasi [15], osmosis [16-17], filtrasi membran [18-22] dan fotodegradasi [23-24] cenderung kurang stabil secara termal dan mekanik, membutuhkan waktu yang relatif lama, dan kapasitas serta selektivitas adsorpsi rendah [25]. Selama proses pemisahan, setiap metode memiliki keunggulan dan keterbatasan masing-masing baik dari aspek teknis, ekonomis dan dampak ikutannya.

Adsorpsi adalah teknik yang efisien untuk digunakan menghilangkan bau, polutan organik, dan ion logam berat industri anorganik dari air limbah [26]. Proses adsorpsi ini lebih menguntungkan karena prosesnya mudah dan murah, kemudahan pengoperasian, efisien, stabil [27], dapat mengadsorpsi logam berat dengan cepat meskipun dalam konsentrasi yang rendah, serta tidak adanya efek samping zat beracun [25] [28-32] dengan faktor yang mempengaruhi seperti jenis adsorben yang digunakan, waktu kontak, pH, waktu kontak, konsentrasi ion logam berat, dan massa adsorben. Oleh karena itu digunakan suatu alternatif pengolahan atau pemisahan logam berat menggunakan proses adsorpsi [33-34].

Secara umum, adsorben yang baik yaitu memiliki keunggulan dengan kapasitas dan selektivitas adsorpsi yang tinggi, stabilitas yang baik, mudah diperoleh, murah, ramah lingkungan, dan regenerasi yang mudah [35-36]. Kitosan merupakan salah satu jenis polisakarida yang menarik untuk dikembangkan aplikasinya dalam menghilangkan logam berat karena ketersediaannya di alam dan sifat khusus seperti biokompatibilitas, biodegradabilitas, non-toksitas, dan khelasi ion logam [4][22][37]. Oleh karena itu, kitosan telah mendapatkan perhatian khusus sebagai adsorben yang efektif untuk adsorpsi ion logam berat dari limbah yang terkontaminasi logam berat [38].

Kitosan dapat mengadsorpsi logam berat pada limbah industri karena adanya gugus aktif $-NH_2$ dan $-OH$ yang bersifat sangat reaktif dan dapat membentuk kelat [9][39-43]. Kitosan akan mempertukarkan proton yang dimiliki logam berat dengan elektron yang dimiliki oleh nitrogen. Akan tetapi, kitosan memiliki sifat mudah larut dalam asam yang menghambat pengembangan aplikasinya. Hal inilah yang menjadi kelemahan kitosan yang dapat diatasi dengan memodifikasinya [44]. Modifikasi kitosan dilakukan untuk membuat kinerja kitosan lebih baik [45]. Dalam beberapa tahun terakhir, modifikasi kitosan diterapkan untuk meningkatkan fleksibilitas, stabilitas, kerentanan kitosan untuk larut dalam media asam, dan kapasitas adsorpsinya.

Proses modifikasi yang dapat dilakukan pada kitosan adalah dengan impregnasi, ikatan silang (*crosslinking*), dan *grafting*. Impregnasi telah banyak dilakukan dengan menggunakan tricapril metil ammonium [46], dodecil trifenil

fosfonium [47], aluminium hidroksida [48], dan ZnCl_2 [49]. Modifikasi terhadap kitosan dilakukan agar terbentuk adsorben yang memiliki ketahanan tinggi terhadap asam yang bisa dilakukan dengan ikatan silang dan *grafting* [50]. *Crosslinking* dan *grafting* adalah dua metode umum untuk meningkatkan sifat kitosan. *Crosslinking* adalah hubungan satu rantai polimer dengan yang lain dengan cara menambahkan suatu agen pengikat silang. Kitosan terikat silang seperti dengan menggunakan formaldehid [51], glioksal [52-53], glutaraldehid [54-57], epiklorohidrin [58], tripolifosfat [59-63], etilen glikol diglisidil eter [64], melalui ikatan kovalen yang tidak larut atau rusak dalam kondisi ekstrim seperti dalam asam-asam pekat maupun dalam basa-basa pekat karena lebih stabil secara kimia. Namun, ikatan silang dapat mengurangi kapasitas adsorpsi karena menggunakan bagian dari gugus aktif kitosan. Oleh karena itu, digunakan modifikasi dengan *grafting* yaitu penambahan kelompok fungsional tambahan pada kerangka utama [65].

Meskipun penurunan densitas gugus amina pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh hasil ikatan silang dapat menurunkan reaktivitas kitosan terhadap ion logam, tetapi hal ini dapat dikompensasi oleh gugus aktif dari agen pengikat silang. Selain dengan pengikatan silang, untuk meningkatkan densitas gugus fungsi dan memperluas aplikasi kitosan, maka modifikasi kitosan dapat dilakukan dengan menempelkan suatu gugus fungsi dari polimer yang berbeda pada sisi aktif kitosan yang disebut dengan metode *grafting*. Metode ini berguna untuk meningkatkan kapasitas dan selektivitas adsorpsi. Kopolimerisasi cangkok (*graft copolymerization*) dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai metode untuk meningkatkan densitas asam amino, antara lain dengan metode *ceric-induced graft copolymerization*, *grafting* dengan gelombang γ -ray, *electron beam*, dan *grafting* dengan *microwave* [66]. Beberapa penelitian tentang adsorpsi logam berat dengan *grafted* chitosan yaitu polianilin [67], poli(asam akrilat) [68-70], poli(akrilamida) [71], asam maleat [72], dan poli(etilenimin) [73]. Oleh karena itu, dalam artikel review ini akan dibahas adsorben dengan berbasis kitosan yang dapat dimodifikasi untuk meningkatkan kinerja adsorpsinya yang memungkinkan untuk adsorpsi yang lebih baik terhadap ion logam berat.