

**PENGUNAAN KULIT UDANG UNTUK MENGHILANGKAN
ZAT WARNA PADA AIR LIMBAH TEKSTIL**

TUGAS AKHIR TERJEMAHAN ARTIKEL JURNAL ILMIAH

Diajukan Oleh:

RUHUL SEROJA

NIM. 140702036

**Mahasiswa Fakultas Sains dan Teknologi
Program Studi Teknik Lingkungan**



**FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI AR-RANIRY
BANDA ACEH
2020 M / 1442 H**

LEMBAR PERSETUJUAN

PENGUNAAN KULIT UDANG UNTUK MENGHILANGKAN ZAT WARNA PADA AIR LIMBAH TEKSTIL

TUGAS AKHIR TERJEMAHAN ARTIKEL JURNAL ILMIAH

Sesuai dengan Keputusan Rektor Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh Nomor 14 tahun 2020 tentang Pedoman Pelaksanaan Penyelesaian Tugas Akhir Mahasiswa Strata satu (S-1) Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh pada Masa Tanggap Darurat *Coronavirus Disease 2019 (Covid-19)*

Diajukan kepada Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh
Sebagai Beban Studi Memperoleh Gelar Sarjana dalam Prodi Teknik Lingkungan

Oleh:

RUHUL SEROJA

NIM. 140702036

Mahasiswa Fakultas Sains dan Teknologi
Program Studi Teknik Lingkungan

Disetujui Oleh:

Pembimbing I



Husnawati Yahya, M.Sc.
NIDN. 2009118301

Pembimbing II



Aulia Rohendi, M.Sc.
NIDN. 2010048202

LEMBAR PENGESAHAN

PENGUNAAN KULIT UDANG UNTUK MENGHILANGKAN ZAT WARNA PADA AIR LIMBAH TEKSTIL

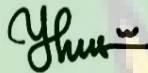
TUGAS AKHIR TERJEMAHAN ARTIKEL JURNAL ILMIAH

Telah Diuji oleh Panitia Ujian Munaqasyah Tugas Akhir
Fakultas Sains dan Teknologi UIN Ar-Raniry dan Dinyatakan Lulus
Serta Diterima Sebagai Salah Satu Beban Studi Program Sarjana (S-1)
Dalam Ilmu Teknik Lingkungan

Pada hari/tanggal: Sabtu, 29 Agustus 2020
10 Muharam 1442 H

Panitia Ujian Munaqasyah Tugas Akhir Terjemahan Artikel Jurnal Ilmiah

Ketua,



Husnawati Yahya, M.Sc.
NIDN. 2009118301

Sekretaris,



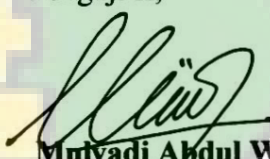
Aulia Rohendi, M.Sc.
NIDN. 2010048202

Penguji I,



Dr. Abd Mujahid Hamdan, M.Sc
NIDN. 2013128901

Penguji II,



Mulyadi Abdul Wahid, M.Sc
NIDN. 2015118002

Mengetahui,
Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh



Dr. Azhar Amsal, M.Pd.
NIDN. 2001066802

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN PENERJEMAHAN ARTIKEL JURNAL ILMIAH

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ruhul Seroja
NIM : 140702036
Program Studi : Teknik Lingkungan
Fakultas : Sains dan Teknologi
Judul Artikel : *Use of Non-Treated Shrimp-Shells for Textile Dye Removal from Wastewater*
Judul Terjemahan : Penggunaan Kulit Udang untuk Menghilangkan Zat Warna pada Air Limbah Tekstil

Dengan ini saya menyatakan bahwa dalam penulisan Terjemahan Artikel Jurnal Ilmiah ini, saya:

1. Mengerjakan sendiri karya ini dan mampu bertanggung jawab atas karya ini;
2. Karya tulis ini adalah asli dan belum pernah diajukan untuk mendapatkan gelar akademik apapun, baik di Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh maupun di perguruan tinggi lainnya;
3. Karya tulis ini adalah merupakan gagasan, rumusan dan penelitian saya sendiri, tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan Dosen Pembimbing;
4. Tidak melakukan plagiasi terhadap naskah karya orang lain;
5. Tidak menggunakan karya orang lain tanpa menyebutkan sumber asli atau tanpa izin pemilik karya; dan
6. Tidak memanipulasi dan memalsukan data.

Bila di kemudian hari ada tuntutan dari pihak lain atas karya saya, dan telah melalui pembuktian yang dapat dipertanggungjawabkan dan ternyata memang ditemukan bukti bahwa saya telah melanggar pernyataan ini, maka saya siap dikenai sanksi berdasarkan aturan yang berlaku di Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh.

Banda Aceh, 29 Agustus 2020
Yang Menyatakan,



The image shows a blue official stamp from the Faculty of Science and Technology, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh. The stamp includes the text 'MATERAI TEMPEL', 'TGL', 'E5AHF925093748', and '5000 RUPIAH'. A handwritten signature in black ink is written over the stamp.

Ruhul Seroja

KATA PENGANTAR



Dengan mengucapkan Alhamdulillah segala puji dan syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah Swt., karena berkat rahmat-Nya penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir pengganti Skripsi yaitu menerjemah *Journal of Environmental Chemical Engineering* dengan judul Artikel Ilmiah “***Use of Non-Treated Shrimp-Shells for Textile Dye Removal from Wastewater***”. Tugas Akhir ini merupakan salah satu syarat untuk memperoleh Gelar Sarjana pada Program Studi Strata-1 Teknik Lingkungan, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh.

Dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini, penulis mengalami kendala karena pandemi Virus Corona atau Covid-19. Namun, berdasarkan keputusan Rektor UIN Ar-Raniry No. 14 Tahun 2020 tentang pedoman pelaksanaan penyelesaian Tugas Akhir mahasiswa Strata satu (S-1) Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh pada masa tanggap darurat Covid-19. Maka penulis mengambil pilihan untuk menerjemahkan Artikel Ilmiah.

Dalam penyelesaian Tugas Akhir ini penulis menerima banyak sekali bantuan, dukungan, kritik, saran dan doa, sehingga Tugas Akhir ini berhasil diselesaikan. Oleh karena itu, dengan penuh kerendahan hati, pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Kedua orang tua tercinta, kakak dan adik adik tersayang yang telah memberikan dukungan, bimbingan dan selalu memberikan untaian do’a agar dapat menyelesaikan Tugas Akhir ini dengan baik.
2. Bapak Dr. Azhar Amsal. M.Pd selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry.
3. Ibu Khairiah Syahabuddin, MHSc.ESL., M.TESOL, Ph.D, selaku Wakil Dekan I Bidang Akademik Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry.

4. Ibu Dr. Eng. Nur Aida, M.Si. selaku ketua Program Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry.
5. Ibu Yeggi Darnas, M.T., selaku sekretaris dan koordinator Tugas Akhir Prodi Teknik Lingkungan, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry.
6. Ibu Husnawati Yahya, M.Sc., selaku Pembimbing I Tugas Akhir yang telah berkenan memberikan tambahan ilmu serta solusi pada setiap kesulitan dalam penulisan Tugas Akhir.
7. Bapak Aulia Rohendi, M.Sc., selaku Pembimbing II Tugas Akhir yang telah membimbing dan memberi arahan dalam penulisan Tugas Akhir.
8. Seluruh Dosen Program Studi Teknik Lingkungan yang selalu memberikan motivasi serta senantiasa memberikan ilmu tentang Teknik Lingkungan Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Ar-Raniry.
9. Desi Seruni, Cut Nadya, Geubrina Rizki, dan Cut Julianti, yang setia menemani, membantu dan selalu mendukung dalam penyelesaian Tugas Akhir, sehingga kita bisa satu kapal lulus kuliah.
10. Seluruh teman-teman Teknik Lingkungan seangkatan 2014, yang senantiasa memberikan dukungan, dan juga terlalu banyak suka cita bersama kalian yang tak mudah dilupakan.

Akhir kata penulis berharap Allah Swt. membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu penulis menyelesaikan Tugas Akhir ini dengan limpahan berkah dan rahmat-Nya. Semoga penulisan ini bermanfaat untuk pengembangan keilmuan dan pengetahuan di masa depan.

Banda Aceh, 29 Agustus 2020

Penulis,

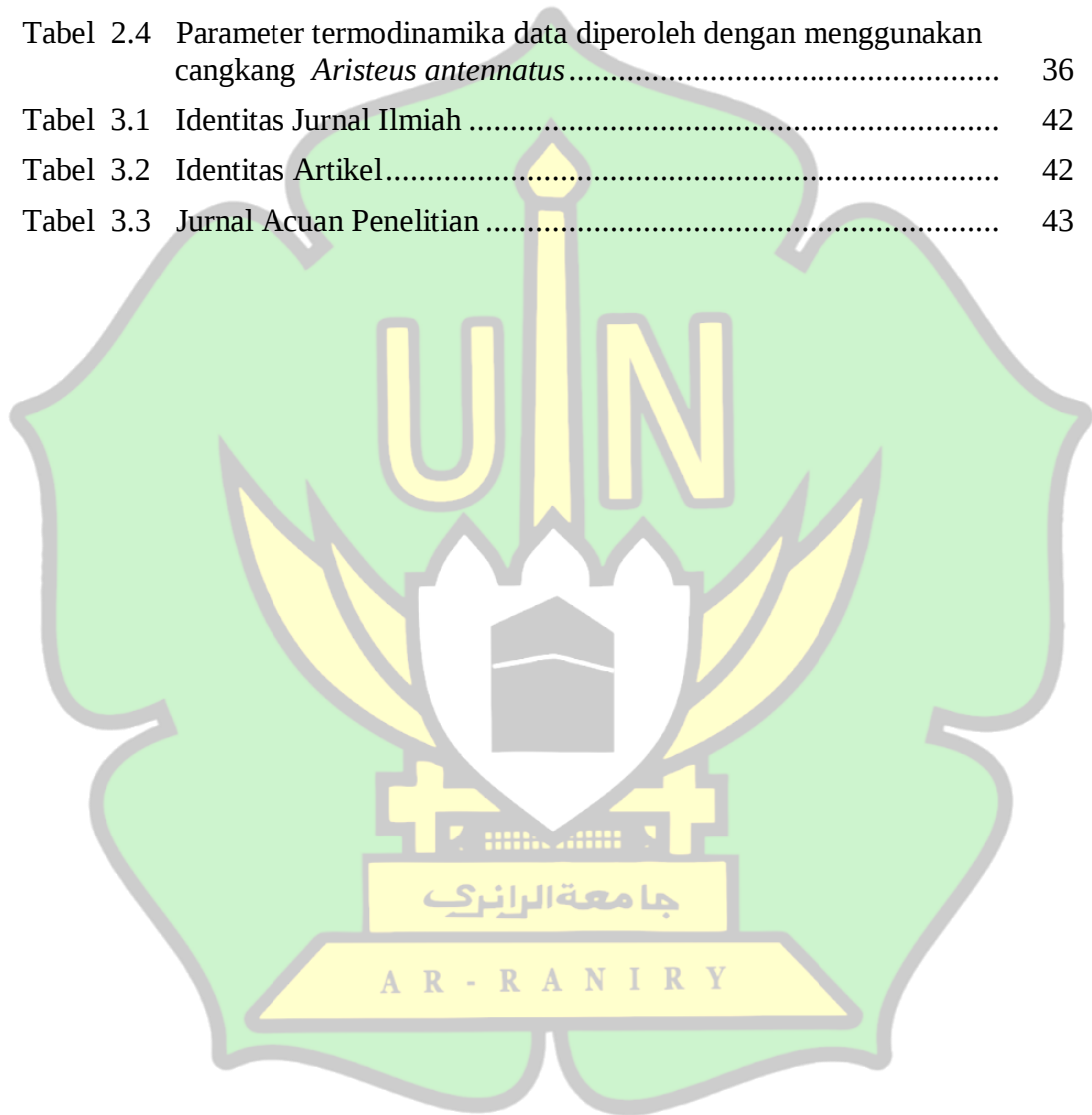
Ruhul Seroja
NIM. 140702036

DAFTAR ISI

LEMBAR PERSETUJUAN	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	ii
LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	vii
DAFTAR GAMBAR.....	viii
 BAB I ARTIKEL ASLI: <i>Use of Non-Treated Shrimp-Shells for Textile Dye Removal from Wastewater</i>	 1
1.1 <i>Introduction</i>	1
1.2 <i>Material and Methods</i>	3
1.3 <i>Result and Discussion</i>	5
1.3.1 <i>Kinetic Tests</i>	5
1.3.2 <i>Isotherm Curves</i>	10
1.3.3 <i>Statistical Physics Modeling</i>	14
1.4 <i>Conclusions</i>	17
1.5 <i>References</i>	18
 BAB II TERJEMAHAN ARTIKEL: Penggunaan Kulit Udang untuk Menghilangkan Zat Warna Pada Air Limbah Tekstil	 23
2.1 <i>Pendahuluan</i>	23
2.2 <i>Bahan dan Metode</i>	25
2.3 <i>Hasil dan Pembahasan</i>	27
2.3.1 <i>Uji Kinetik</i>	27
2.3.2 <i>Kurva Isoterm</i>	33
2.3.3 <i>Pemodelan Fisika Statistik</i>	37
2.4 <i>Kesimpulan</i>	40
 BAB III PEMBAHASAN.....	 42
3.1 <i>Data Jurnal dan Data Artikel</i>	42
3.2 <i>State of The Art</i>	43
3.3 <i>Kelebihan/Keunggulan dari Penelitian</i>	46
3.4 <i>Kelemahan/Keterbatasan dari Penelitian</i>	47
3.5 <i>Dampak Penelitian</i>	48
 BAB IV KESIMPULAN DAN SARAN.....	 49
4.1 <i>Kesimpulan</i>	49
4.2 <i>Saran</i>	49
 DAFTAR PUSTAKA.....	 50

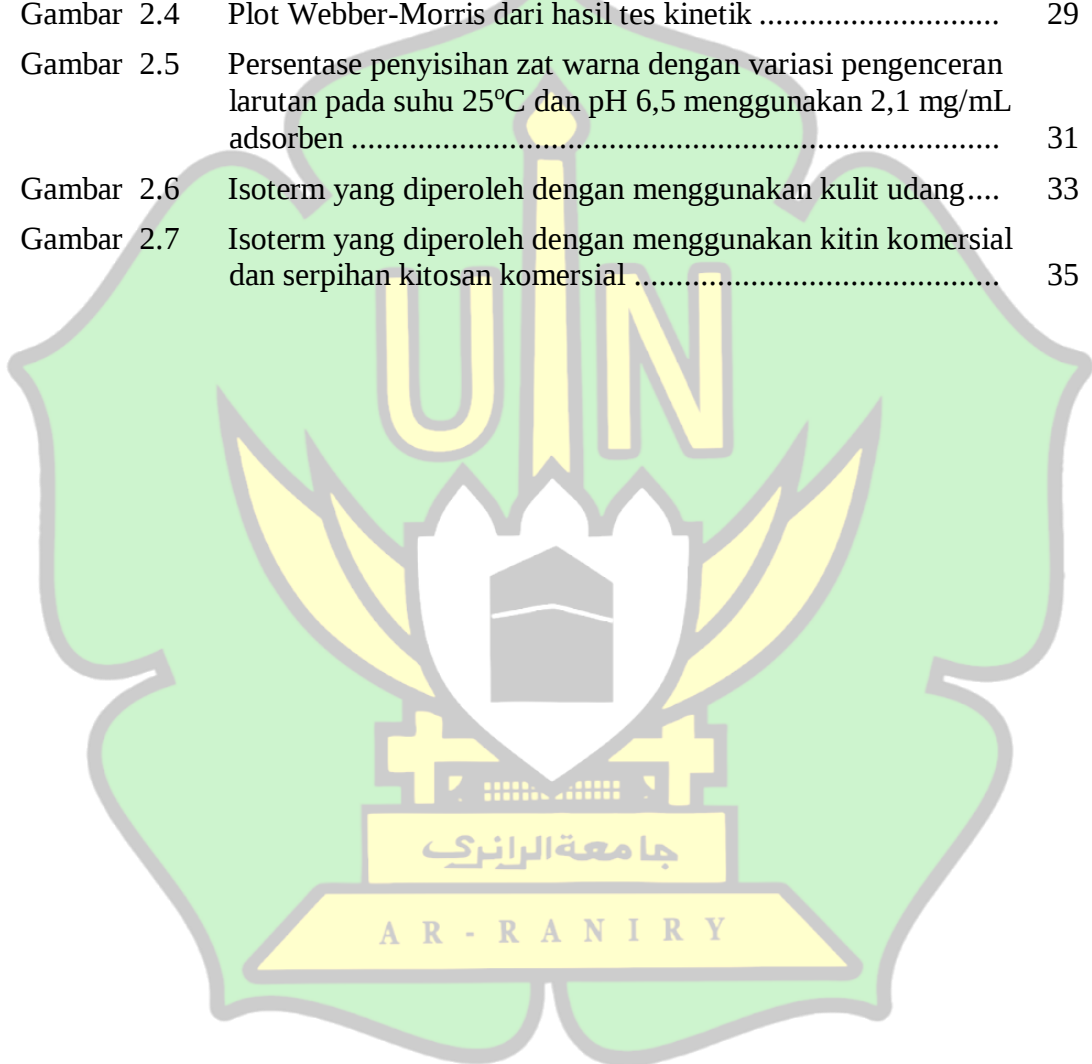
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Hasil analisis permukaan BET yang dilakukan pada kulit udang.	26
Tabel 2.2	Parameter Kinetik: data pada suhu 25 °C dan pada pH 6,5	32
Tabel 2.3	Parameter isoterm: data diperoleh menggunakan kulit udang <i>Aristeus antennatus</i>	35
Tabel 2.4	Parameter termodinamika data diperoleh dengan menggunakan cangkang <i>Aristeus antennatus</i>	36
Tabel 3.1	Identitas Jurnal Ilmiah	42
Tabel 3.2	Identitas Artikel.....	42
Tabel 3.3	Jurnal Acuan Penelitian	43



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Gambar SEM dari limbah cangkang.....	26
Gambar 2.2	Persentase penyisihan zat pewarna pada suhu 25°C dan pH 6,5 menggunakan 2,1 mg/mL adsorben	28
Gambar 2.3	Persentase penyisihan zat pewarna pada suhu 25 °C dan pH 6,5 dengan variasi dosis cangkang atau (kulit) udang	29
Gambar 2.4	Plot Webber-Morris dari hasil tes kinetik	29
Gambar 2.5	Persentase penyisihan zat warna dengan variasi pengenceran larutan pada suhu 25°C dan pH 6,5 menggunakan 2,1 mg/mL adsorben	31
Gambar 2.6	Isoterm yang diperoleh dengan menggunakan kulit udang....	33
Gambar 2.7	Isoterm yang diperoleh dengan menggunakan kitin komersial dan serpihan kitosan komersial	35



BAB I
ARTIKEL ASLI

**Use of Non-Treated Shrimp-Shells for Textile Dye Removal from
Wastewater**

Massimiliano Fabbicino, Ph.D., Prof.*, Ludovico Pontoni

University of Naples Federico II, Department of Civil, Architectural and Environmental
Engineering, Via Claudio 21, 80125 Naples, Italy

ABSTRACT

This paper investigates the removal of direct dyes through adsorption on chitin-containing residues. As representative waste, the shells of two shrimp species are tested. Removal percentage up to 90% for the tested dyes are obtained in about 2 h, using 2.1 mg mL^{-1} of shells, simply dried and grinded. Comparative analyses are also conducted on commercial chitin and chitosan flakes. Kinetic tests are carried out in batch and at lab scale. Data are modeled through the pseudo second-order kinetic law, and a value of modeling efficiency close to 1 is obtained. Adsorption isotherms are traced with the temperature varying between 10 °C and 50 °C. The results are first analyzed using the Langmuir expression, and then interpreted following a statistical physics approach to obtain a deeper understanding of the phenomenon at the molecular level. The anchorage number, the steric hinderance coefficient, and the half saturation coefficient are derived. All experimental data indicate a monolayer adsorption process that is limited to the existing micro-porosity, favored by concentration gradient diffusion, and characterized by several anchorage points for each single molecule.

1.1 Introduction

According to the available data [1], about 14 thousand tons of textile dyes are discharged into the environment each year, causing severe consequences to the environmental quality [2–5]. Although the most efficient system for textile dye

removal is probably adsorption [2,4,6–8], the cost of traditional adsorbents is very high and often discourages their use [9,10]. To improve the economics of environmental sustainability, new materials have been tested for dye adsorption [6,11]. Among these materials, chitin/chitosan derived compounds seem to be particularly appealing [12–15]. Chitin is the most abundant natural polysaccharide after cellulose and can be obtained from many different sources at a low cost, and chitosan can be easily produced by the de-acetylation of chitin [16]. Tested chitin/chitosan-derived materials include chitosan resins, cross-linked biopolymers, chitin/chitosan immobilized beads, gel, fibers, and many others [2,10,17]. Unfortunately, the use of chitin/chitosan derivatives does not ensure a given removal efficiency, as the efficiency is extremely dependent on the derivation process and on the material's origin and characteristics, such as its crystallinity, solubility, and degree of N-acetylation [2,4,18]. Recently, some researchers have focused on the use of chitin/chitosan-containing residues (mainly from seafood shells) without any modification [15–19]. This keeps the cost of the adsorbent production close to zero, and no waste results from the derivation process [4,6,20,21].

Starting from this premise, the present paper investigates the removal of direct dyes using raw chitin-containing residues, analyzes some aspects that have been missed [6], and compares the obtained performance with that using pure chitin and chitosan flakes. The decision to study direct dyes was made since they have been less investigated than other dyes, despite their frequent release into wastewater, for example, during the washing of colored fabrics.

The aim of this study is better understand the mechanisms involved in the adsorption process in order to promote full-scale application of the system. Together with traditional investigations concerning process kinetics and adsorption isotherms, this study includes a physicochemical interpretation of the data at the molecular level based on a statistical physics theory approach [7,22–26]; this allows a better understanding of the tested processes.

1.2 Material and Methods

The study was conducted using shrimp shells obtained from the fish market in Naples (Italy). Before use, the shells were rinsed several times with tap water, sun-dried for 24 h, and finely ground using a common laboratory blender. The shells of two edible species, namely *Aristaeomorpha foliacea* (A.f.) and *Aristeus antennatus* (A.a.), were tested to investigate any differences in adsorption capacity. Comparative tests were conducted using chitin and chitosan flakes (Sigma Aldrich, Italy) that originated from shells.

Fig. 1 reports the SEM image obtained on *Aristaeomorpha foliacea* shells after grinding, using a scanning electron microscope (Zeiss, Germany) equipped with a digital energy dispersive X-ray detector (Oxford Instruments, England), while **Table 1** summarizes the results obtained through BET surface analysis performed using a Chimeisorb-2750 (Micrometrics, USA). The observable scaly structure of the shells resulted quite regular and presented no notable features, in agreement with data reported in previous studies [20,21]. The specific surface area (SA) and the total pore volume (PV) resulted much smaller compared to the values of traditional adsorbents [27,28], although not substantially different from those obtained for chitosan flakes prepared from fishery residues [10].

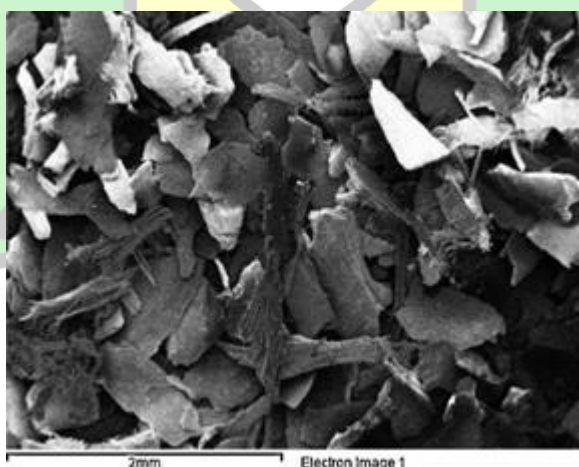


Fig. 1. SEM image of used shells.

Table 1 Results of BET surface analysis performed on the used shrimp shells.

	S_A ($m^2 g^{-1}$)	P_v ($m^3 g^{-1}$)
<i>Aristeus antennatus</i>	16.54	0.0051
<i>Aristeomorpha foliacea</i>	17.37	0.0055

The research was performed on synthetic wastewater containing a mixture of two direct dyes purchased from Sigma Aldrich (Italy): Direct Red 80 (DR80) and Direct Blue 71 (DB71). Both dyes are in the class of the poly-azo-dyes, and are derivatives of the so-called I-Acid (7-amino-4-Hydroxy naphthalene-2-sulphonic acid). DR80 is a derivative of the dimeric I-Acid. The I-Acid dimer is coupled in position 3 and 3 to two azo building blocks as follows: [aniline – 4 - sulphonic acid aniline – 2 - sulphonic acid I acid] 2 - C₁₄O. Similarly DB71 has the following building blocks: 3 -amino naphthalene -1,5 - disulphonic acid 1-amino naphthalene 8 – amino naphthalene – 2 – sulphonic acid I Acid. The synthetic wastewater was prepared by adding 0.8 g L⁻¹ of DR80 and 10 g L⁻¹ of DB71 to de-ionized (DI) water containing sodium chloride (5 g L⁻¹) and sodium carbonate (2 g L⁻¹).

The obtained stock solution was stabilized through three cycles of heating (60 °C for 1 h) and cooling (22 °C for 24 h). Before use the solution was diluted with DI water at 1:100 v/v. The composition was chosen to simulate a real wastewater produced in a small textile industry close to Naples (South of Italy), which was used for a final confirmative test. To compare results obtained for varying water characteristics, different dilution values were also tested ranging from 1:25 to 1:200, while pH was varied between 5.5 and 8.5. All experiments were conducted on replicates at lab scale in 50 mL volume glass reactors that were continuously mixed using an orbital shaker (Analytical Control De Mori, Italy).

The reaction time varied between 15 min and 24 h and the adsorbent was removed from the treated wastewater by filtration using a 0.8 mm paper filter. Blank tests were performed to exclude the effect of dye removal due to phenomena other than adsorption. Dye removal was evaluated using a Photo Lab 6600 UV–vis spectrophotometer (WTW GmbH, Germany) to measure the residual absorbance at 527 nm for DR80 and 592 nm for DB71, corresponding to the absorbance peaks of

the dyes. Before use, all glasses were soaked overnight in a nitric acid bath and rinsed several times with DI water. The used reagents were of analytical grade, except the chitin and chitosan flakes, which were of practical grade.

1.3 Results and Discussion

1.3.1 Kinetic Tests

The results of the kinetic tests are summarized in **Figs. 2–4**. Figures refer to tests conducted at pH 6.5. As can be easily seen, the removal efficiency increased with time until it reached an asymptotic value after about 10–12 h (**Fig. 2**). The trend was the same for the two tested dyes, and no significant differences were obtained using the shells of *Aristaeomorpha foliacea* instead of the shells of *Aristeus antennatus*. The removal rate was higher during the first 5 h and then started decreasing until it plateaued. This trend was attributed to the successive saturation of sites directly available for adsorption [2,15,17] and to the instauration of a dynamic equilibrium between adsorbed and released molecules [6]. In agreement with this description of the adsorption phenomenon, increasing the amount of the adsorbent resulted in a linear increase in the removal rate for the first 3 h of the reaction (**Fig. 3**).

However, at longer reaction times, a linear increase in the removal rate was observed only for shell doses up to 2.5 mg mL^{-1} , while for higher doses, the removal rate remained constant or even decreased. This was a consequence of the mutual interaction of available sites, which tend to overlap or aggregate [15]. Data obtained varying pH showed no notable differences (data not shown): removal efficiency remained in the same range, with maximum variability included in the range of triplicates variability. Overall efficiencies were similar to those reported in the available literature, referred to traditional and low-cost sorbents [2,6,10,12,15]. A confirmative test, conducted on the real wastewater, allowed to reach a final efficiency only slightly lower (15% as average value) than that obtained on the synthetic one (data not shown).

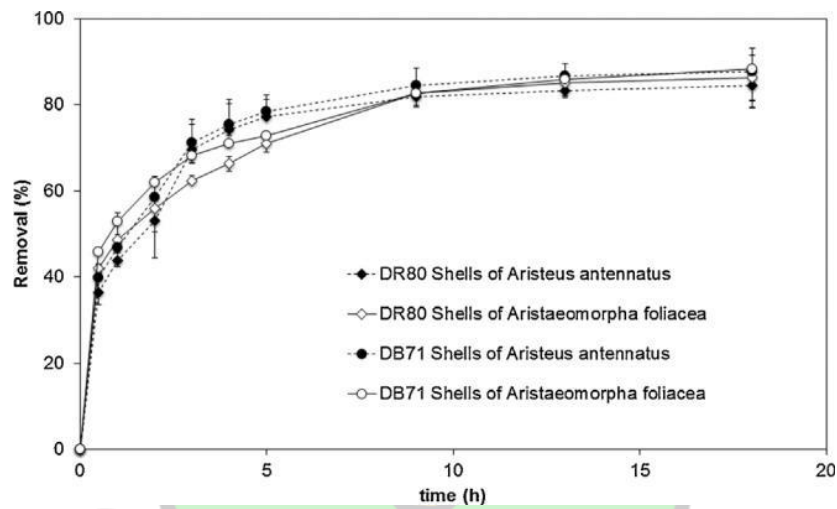


Fig. 2. Dye removal percentage at 25 °C and pH 6.5 using 2.1 mg mL⁻¹ adsorbent.

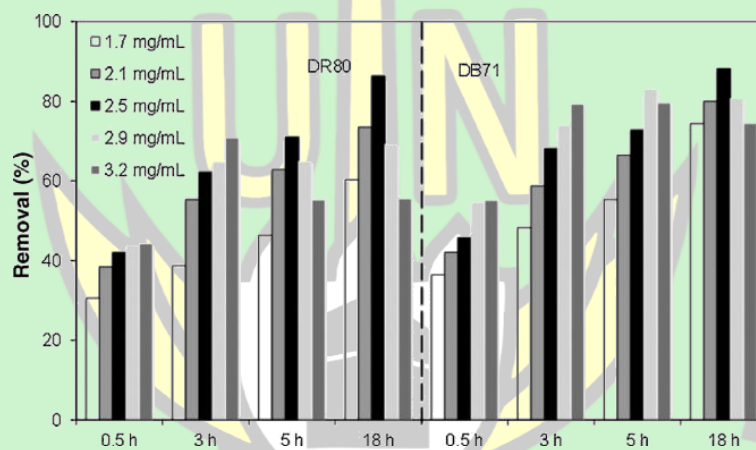


Fig. 3. Dye removal percentage at 25 °C and pH 6.5 with a varying shrimp shell dose.

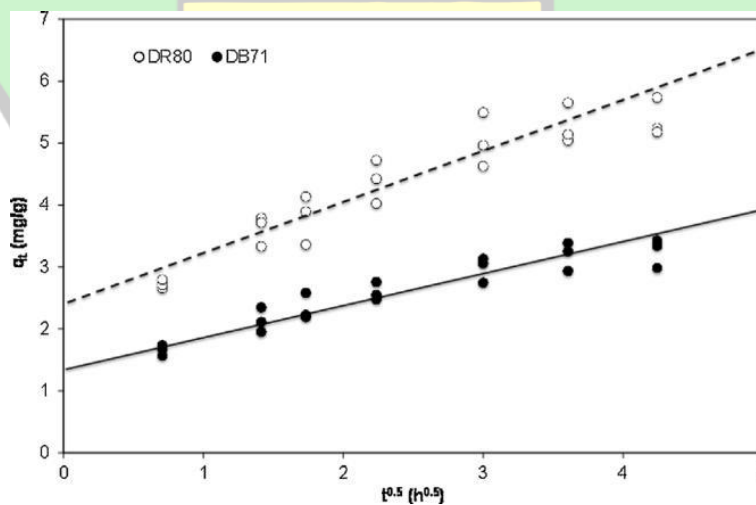


Fig. 4. Webber-Morris plot of kinetic test results.

To simulate the process kinetics, the Elovich model, the pseudo-first-order model, and the pseudo-second-order model were tested. These are described, respectively, by the following equations:

$$q_t = \frac{1}{K_E} \ln(a_0 \cdot K_E) + \frac{1}{K_E} t \quad (1a)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_F}{2.303} t \quad (1b)$$

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

where

q_t = amount of adsorbed dye at time t (mg g^{-1});

q_e = amount of adsorbed dye at equilibrium (mg g^{-1});

a_0 = initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$);

k_E, k_F, k_S = kinetic constants ($\text{g mg}^{-1}, \text{h}^{-1}, \text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Table 2 summarizes the obtained kinetic parameters with the corresponding values of the model efficiency (ME), defined as:

$$ME = 1 - \frac{\sum n(q_{t,m} - q_{t,s})^2}{\sum n(q_{t,m} - \bar{q}_{t,m})^2} \quad (2)$$

where

$q_{t,m}$ = measured value of q_t (mg g^{-1});

$q_{t,s}$ = simulated value of q_t (mg g^{-1});

n = number of measured values of q_t ;

$\bar{q}_{t,m}$ = average value of $q_{t,m}$ (mg g^{-1}).

While the data fit was quite good for both the Elovich model and the pseudo-second-order model, the latter gave the best results, in agreement with previous findings [12,15,20], suggesting that the main mechanism of sorption was chemisorption. In that sense, the shrimp shells behaved like chitin, chitosan, and modified chitosan [29,30] and unlike modified chitin [31], which instead acts through physical adsorption.

A mechanistic description of the process kinetics can be obtained from **Fig. 4**, which reports Webber-Morris plots of experimental data [27,32] used to investigate the role of intra-particle diffusion according to the following equation:

$$q_t = K_{d,1} \cdot t^{0,5} + K_{d,2} \quad (3)$$

where

$K_{d,1}$ = diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$);

$K_{d,2}$ = constant related to the boundary layer effect (mg g^{-1}).

These plots refer only to shell doses up to 2.5 mg/mL, in order to exclude the above-mentioned effect of aggregation/overlapping which is characteristic of higher doses. As can easily be seen, for both dyes the data followed a single linear trend. This indicated that, for the used adsorbent material, an intra-particle diffusion mechanism controlled the process [27,32]. The straight line fitting the experimental data did not pass through the origin and had a positive intercept. This was attributed to the very early diffusion of the dyes toward the adsorbent surface (film diffusion), which took place in the very first moments of the process. Afterward, only intra-particle diffusion into micro-pores was supposed to take place, as there was no multi-step linear trend which would have been characteristic of an initial diffusion into the macro- and meso-pores of the adsorbent [27,32,33].

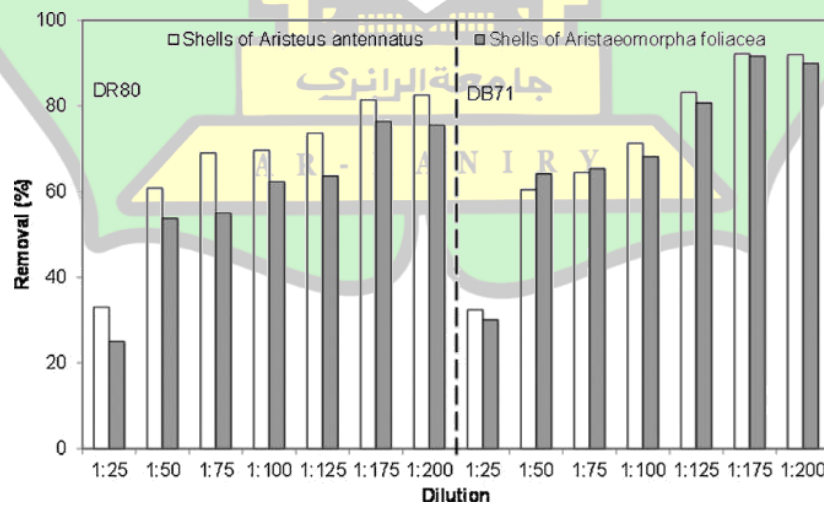


Fig. 5. Dye removal percentage with varying solution dilution at 25 °C and pH 6.5 using 2.1 mg mL⁻¹ adsorbent.

The results obtained at various dilution values also attest to the role of diffusion (**Fig. 5**). A higher gradient favors diffusion, resulting in a higher sorption capacity of the shells in the presence of a higher initial dye concentration [2,15,19,34], although the phenomenon could have been partially due to the more favorable interaction between adsorbent and dye in more concentrated solutions.

Table 2. Kinetic parameters: data obtained at 25 °C and pH 6.5.

	Elovich			First Order			Second Order		
	a_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$1/K_E$ (mg g ⁻¹)	ME	q_e (mg g ⁻¹)	k_F h ⁻¹	ME	q_e (mg g ⁻¹)	k_S (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	ME
DR80 <i>Aristeus antennatus</i>	24,2	0,96	0,931	6,0	0,120	0,005	0,19	5,81	0,999
DR80 <i>Aristeomorpha foliacea</i>	33,2	0,88	0,982	6,2	0,121	0,253	0,15	5,97	0,999
DB71 <i>Aristeus antennatus</i>	17,5	0,54	0,955	3,6	0,119	0,012	0,33	3,41	0,999
DB71 <i>Aristeomorpha foliacea</i>	35,7	0,46	0,254	3,6	0,113	0,046	0,31	3,40	0,998

1.3.2 Isotherm Curves

Further confirmation of this supposed removal mechanism was provided by the isotherm curves (**Fig. 6**). They show a very regular trend, typical for dye adsorption processes [22], with little differences seen when varying the temperature from 10 °C to 5 °C. The typical concave shape leading to a horizontal asymptote makes it possible to classify the isotherms as Type I according to the classification proposed by IUPAC. Experimental data fitting was performed using the linear forms of the well-known equations proposed by Langmuir (Eq. (4a)), Freundlich (Eq. (4b)), and Tempkin (Eq. (4c)):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{L_1} C_{eq} + \frac{1}{L_1 \cdot L_2} \quad (4a)$$

$$\log(q_{eq}) = \frac{1}{F_1} \log(C_{eq}) + \log(F_2) \quad (4b)$$

$$q_{eq} = T_1 \cdot \ln(C_{eq}) + T_1 \cdot \ln(T_2) \quad (4c)$$

where

q_{eq} = amount of adsorbed dye per unit mass of adsorbent (mg g^{-1});

C_{eq} = concentration of adsorbate in the solution at equilibrium (mg L^{-1});

$L_1, L_2, F_1, F_2, T_1, T_2$ = isotherm parameters.

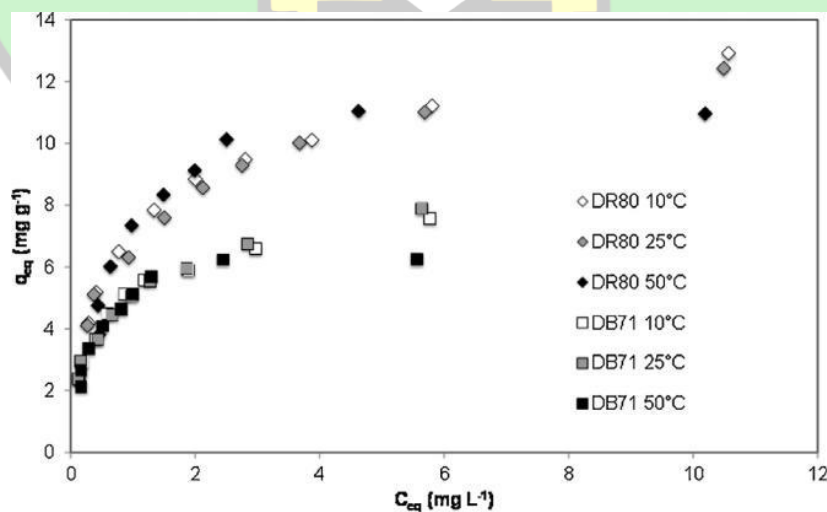


Fig. 6. Isotherms obtained using shrimp shells

The obtained values for the isotherm parameters are summarized in **Table 3**, together with the corresponding correlation coefficients R^2 . In agreement with the above-mentioned observations, the best results were obtained adopting the Langmuir model, which is generally applicable in the presence of a micro-porous structure such as with the used adsorbent. The recorded trend, frequently found with dye adsorption on a chitin/chitosan-based adsorbent [12,35,36], indicated that the most superficial active sites were rapidly saturated, while the deeper ones were reached with greater difficulty. This limits the uptake of the pollutant, as the uptake is a function of the accessible micro-pores. The Langmuir model assumes monolayer adsorption onto homogeneous materials; thus, it can be concluded that the used shells (even from waste) have a homogeneous structure and characteristics. This suggests that the validity of the obtained results can be extended to a larger scale.

The same isotherm trend was obtained using chitin and chitosan flakes (**Fig. 7**). Using the same dose of the three adsorbents, the sorption capacity was highest for chitosan and lowest for chitin. This led to two main considerations. First, it was confirmed that the removal mechanisms using the residue (shells) was the same as those occurring with the use of a pure polysaccharide (chitin or chitosan). At the same time, it seemed that the chitin fibers, when interlaced with proteins and reinforced by calcium carbonates within shrimp shells, have a higher adsorption capacity than simple chitin. In other words, the shrimp shells can be considered a natural chitin-derived adsorbent that is able to enhance the adsorption capacity of chitin alone. An even more positive effect can be obtained, as is already known [2,4,12], as a consequence of chitin de-acetylation, which leads to chitosan production. Nonetheless, the use of shells is certainly more convenient than the use of chitosan, because their low cost and high environmental sustainability related to the use of a residue largely compensate for the higher dose needed to obtain the same efficiency.

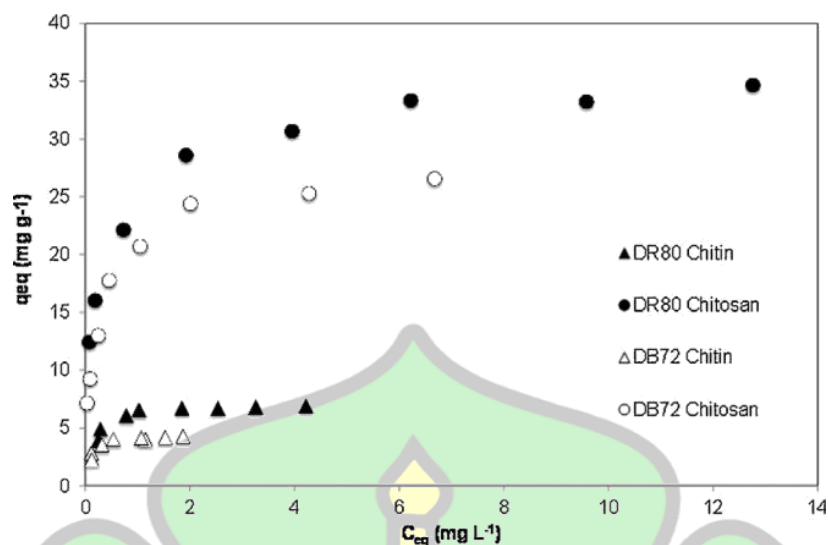


Fig. 7. Isotherms obtained using commercial chitin and commercial chitosan flakes.

Table 3 Isotherm parameters: data obtained using shells of *Aristeus antennatus*.

	DR80 10 °C	DR80 25 °C	DR80 50 °C	DB71 10 °C	DB71 25 °C	DB71 50 °C
Langmuir						
L ₁	13,6	13,2	11,8	7,99	8,38	6,63
L ₂	1,04	1,04	1,61	2,10	1,85	3,47
R ²	0,992	0,994	0,996	0,995	0,990	0,998
Freundlich						
F ₁	3,31	3,33	3,10	3,23	3,25	3,30
F ₂	6,75	1,21	6,54	4,85	4,90	4,61
R ²	0,977	0,98	0,823	0,956	0,987	0,874
Tempkin						
T ₁	2,35	2,26	2,36	1,40	1,40	1,24
T ₂	20,83	21,7	19,0	39,1	40,43	50,10
R ²	0,998	0,991	0,897	0,992	0,986	0,932

Evaluation on thermodynamic parameters is reported in **Table 4**. Free energy changes were calculated as:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln(K_a) \quad (5)$$

where

ΔG = free energy change (kJ mol⁻¹);

R = ideal gas constant ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = absolute temperature (K);

K_a = ratio between the amount of dye adsorbed per liter of the solution at equilibrium, and the equilibrium concentration of dye.

Changes in enthalpy and entropy, instead, were evaluated through data plotting of ΔG as function of temperature, according to the following equation:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

where

ΔH = enthalpy change (kJ mol^{-1});

ΔS = entropy change ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Negative values of ΔG were in between the range of physical and chemical sorption [15,37,38], and indicated that the adsorption of both dyes on the shells was spontaneous. Apart from the already observed exothermic effect related to the process ($\Delta H < 0$), positive ΔS changes denoted a randomness increase due to the arrangement of the dye molecules at the solid/liquid interface, as sometimes observed in the available literature [15,38].

Table 4. Thermodynamic parameters: data obtained using shells of *Aristeus antennatus*.

	DR80			DB71		
T (K)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
283	-18.67	-8.71	35.20	-22.08	-10.32	41.55
298	-19.20			-22.70		
323	-20.08			-23.74		

1.3.3 Statistical Physics Modeling

The data used to trace the isotherms curves for the shells were further processed using the statistical physics approach [7,17,24,39–41] to provide an overview of the occurring phenomena at a molecular level. It was assumed that each receptor site was either empty or occupied by one molecule [40,42], and the grand canonical function was adapted to this specific situation [7]. The following expression, known as the Hill model, was used:

$$m_{\text{dye}} \cdot N_a = \frac{n_{\text{dye}} \cdot m_{\text{dye}} \cdot N_M}{1 + \left(\frac{C_{0,5}}{C_{\text{eq}}}\right)^{n_{\text{dye}}}} \quad (7)$$

where

m_{dye} = molecular weight of adsorbed dye;

N_a = number of adsorbed dye molecules;

n_{dye} = number of adsorbed dye molecules per available adsorbent site;

N_M = receptor site density;

$C_{0,5}$ = half saturation dye concentration (mg L^{-1})

The numerical values of the model parameters resulting from the data fit referred to *Aristeus antennatus* are summarized in **Fig. 8**. Values of the model efficiency index were always close to 1, confirming the ability of the monolayer model to simulate the process. Using the obtained values, it is possible to develop a steric and energetic interpretation of the observed adsorption phenomenon. Each of the parameters, in fact, has a specific physicochemical meaning according to statistical physics theory [41]. The number of adsorbed molecules is the reciprocal of the anchorage number, which indicates how many sites of the adsorbent are occupied by a single molecule of dye [7,39,41]. In the experiments conducted using the shells, for both dyes and for all tested temperatures, the anchorage numbers were in the range of two to three. Therefore, the anchorage was parallel to the surface of the shells, and the dye molecules were partially anchored to two receptor

sites and partially anchored to three receptor sites. In more detail, the percentage of molecules possessing two anchor-age points [43] varied between 46% and 52%. The values of n_{dye} were slightly higher at 50°C. This indicated that the temperature increase caused thermal collisions responsible for taking off one of the three anchorage points [23].

A further contribution to the steric interpretation of the phenomenon could be obtained from the second parameter of the Hill model, N_M , which is proportional to the number of effectively occupied sites and related to the steric hinderance [41]. From **Fig. 8**, it can be observed that smaller values of N_M corresponded to smaller values of n_{dye} , i.e., higher values of the anchorage number. In other words, the above-mentioned organi-zation of the molecules caused a steric hinderance that was proportional to the number of anchorage sites per single dye molecule. The more numerous the anchorage sites, the more important the steric hinderance and the less efficient the adsorption phenomenon. This is because several receptors were not involved in the process. More complete information about the effect of the steric hinderance can be obtained by comparing the values of N_M with the number of existing sites, but unfortunately, the latter value could not be estimated for the shells. Finally, $C_{0.5}$ allowed an energetic interpretation of the process [7,41–43], as this parameter is related to the molar adsorption energy by the following equation [7,41,42]:

$$C_{0.5} = C_S \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

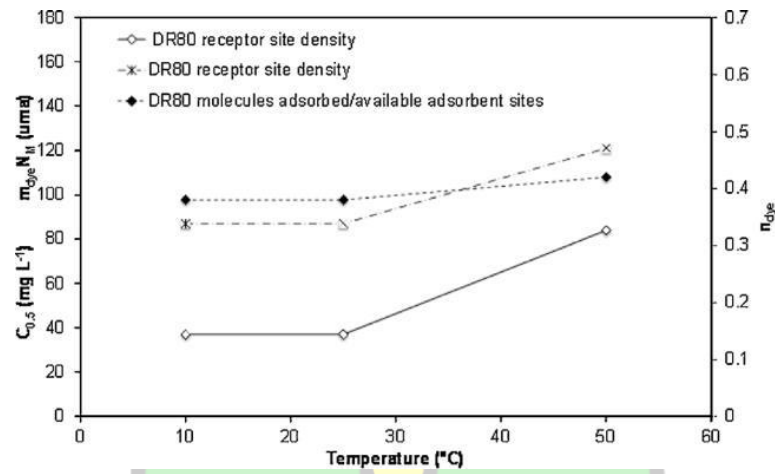
where

ΔE = molar adsorption energy;

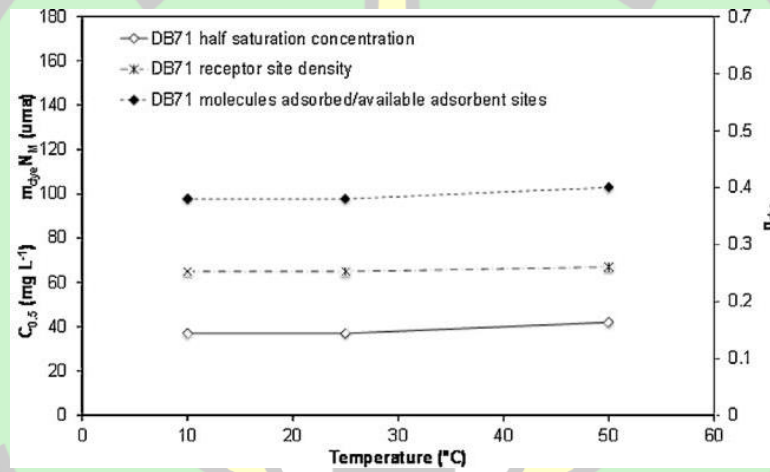
C_S = dye solubility;

R = universal gas constant;

T = temperature.



(a)



(b)

Fig. 8. (a) and (b): Hill's model parameters variation with temperature values.

The trend of $C_{0.5}$ therefore corresponds to the trend of the absolute value of the adsorption energy. These data referring to shrimp shells, consistent with the results obtained using other adsorbents [40], indicated that the adsorption energy was higher below 50 °C. This is because less energy was required at lower temperatures to transfer the dye from the wastewater to the shrimp surface due to the lower solubility of the pollutant and the reduced thermal agitation. The trend corresponded to that observed for n_{dye} , confirming that it was easier and faster for the occupation of anchorage sites to be characterized by a stronger interaction with the dye in terms of energy bonds. The adsorption energy was the same for the two

tested dyes and corresponded to the average values found for other compounds [7]. It has to be also considered that modification may occur to the three-dimensional structure of the chitin. Chitin polymers are folded in secondary structures by the formation of intra-molecular hydrogen bonds [44]. The temperature increase may denaturate the native configuration and hence change the spatial disposition and the number of available binding sites, reducing the possibility to have hydrophobic micropores within the macro-molecule and the overall adsorption capacity. This is consistent with the data reported in **Fig. 8**, as both $C_{0.5}$ and n_{dye} only increase for temperature higher than 25 °C, suggesting that the polymer has reduced steric constraints at higher temperature, and makes available a higher number of anchorage sites per molecule.

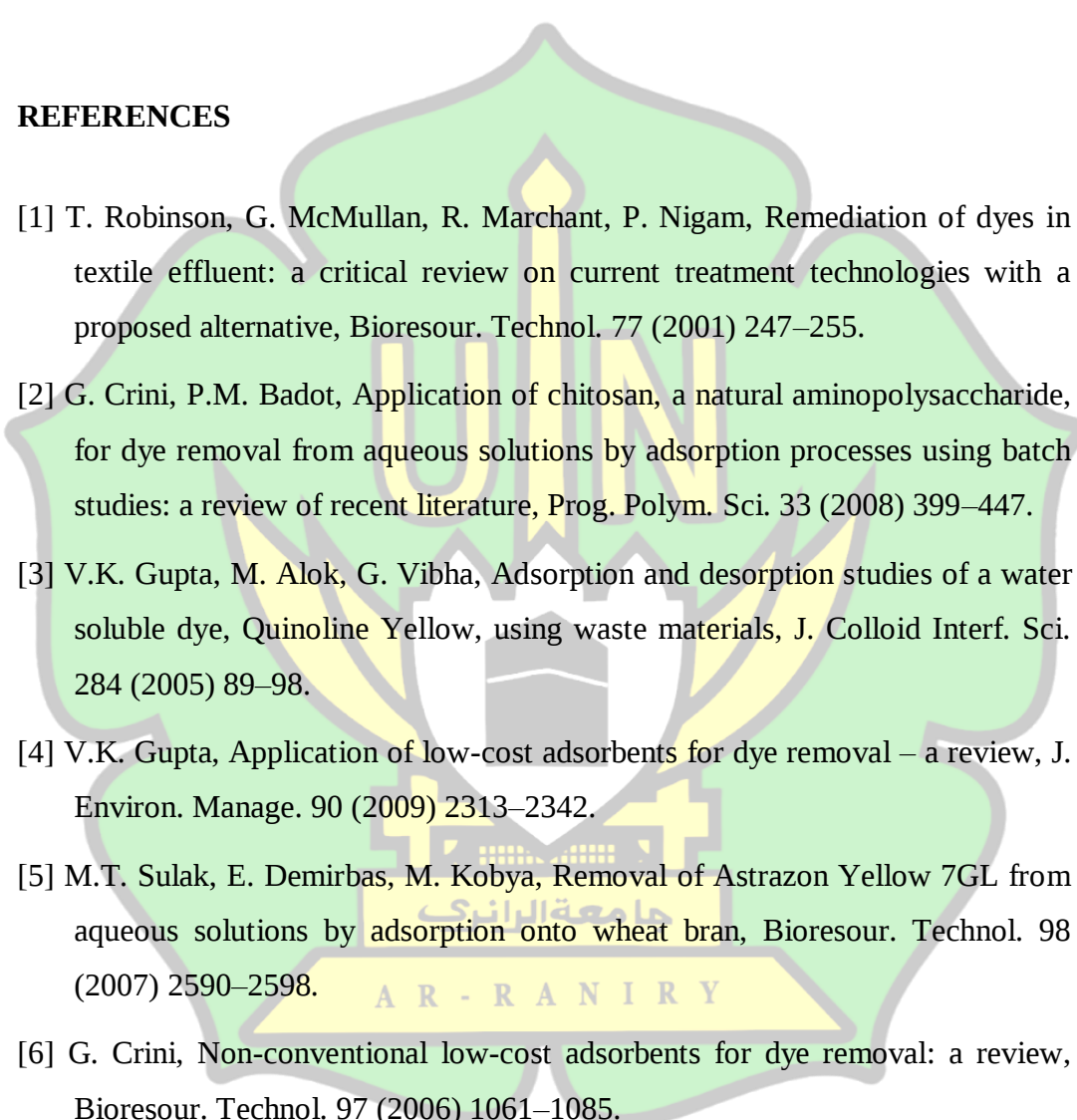
1.4 Conclusions

This experimental study showed that the removal of direct dyes through adsorption on rough chitin/chitosan-containing waste is a viable and effective alternative to the use of more expensive or less environmentally friendly treatments. The removal rates obtained using shrimp shells are higher than those using the same dose of pure chitin, due to the increased adsorption capacity of carbohydrate fibers when they are interlaced with proteins. No differences in removal capacity are observed by varying the origin of the shells. The removal process is characterized by a fast film diffusion step followed by a slower intra-particle diffusion mechanism into micro-pores, and it can be closely simulated by a pseudo second-order kinetic model. The process is very slightly exothermic, as a temperature increase has a moderate effect of reducing the removal rate, probably due to denaturation of the secondary structure of chitin.

The adsorption isotherms are of the Langmuir type, and present the same shape as those obtained using pure chitin or pure chitosan. According to the statistical physics interpretation of the experimental data, the adsorption of dye molecules is parallel to the surface of the shells and has two or three anchorage points. The steric hinderance can have an important impact in reducing the number

of engaged sites, but its effect is contained at usual working conditions. Overall, the treatment can achieve more than 90% direct dye removal within about a 2-h contact time, provided there is adequate mixing between the adsorbent and the wastewater. Further studies using a real wastewater are required to test the applicability of the process at field scale.

REFERENCES

- 
- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- [2] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447.
- [3] V.K. Gupta, M. Alok, G. Vibha, Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials, *J. Colloid Interf. Sci.* 284 (2005) 89–98.
- [4] V.K. Gupta, Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
- [5] M.T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobya, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2590–2598.
- [6] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085.
- [7] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, M.A. Hachicha, S. Knani, New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment, *Food Chem.* 171 (2015) 1–7.
- [8] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *J. Hazard. Mater.* 101 (2003) 31–42.

- [9] C. Akmil-Başar, Y. Önal, T. Kılıçer, D. Eren, Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures, *J. Hazard. Mater.* 127 (2005) 73–80.
- [10] J. Iqbal, F.H. Wattoo, M.H.S. Wattoo, R. Malik, S.A. Tirmizi, M. Imran, A.B. Ghangro, Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 389–395.
- [11] C. Park, M. Lee, B. Lee, S.W. Kim, H.A. Chase, J. Lee, S. Kim, Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by *Funalia trogii*, *Biochem. Eng. J.* 36 (2007) 59–65.
- [12] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – a short review, *Adv. Colloid Interf.* 152 (2009) 26–38.
- [13] A.R. Cestari, E.F. Vieira, A.G. Dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida, Adsorption of anionic dyes on chitosan beads 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 380–386.
- [14] T.-Y. Kim, Y.-C. Sung, Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads, *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 691–696.
- [15] E. Daneshvar, M.S. Sohrabi, M. Kousha, A. Bhatnagar, B. Aliakbarian, A. Converti, A.C. Norrström, Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 45 (2014) 2926–2934.
- [16] L.T. Teng, E. Khor, T.K. Tan, L.Y. Lim, S.C. Tan, Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi, *Carbohydr. Res.* 332 (2001) 305–316.
- [17] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes onto chitosan: optimization process and kinetic, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 231–238.
- [18] A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review, *Carbohydr. Polym.* 55 (2004) 77–93.

- [19] M. Kousha, S. Tavakoli, E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Bhatnagar, Central composite design optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass, *J. Mol. Liq.* 207 (2015) 266–273.
- [20] M. Fabbicino, R. Gallo, Chromium removal from tannery wastewater using ground shrimp shells, *Desalin. Water Treat.* 23 (2010) 194–198.
- [21] M. Fabbicino, B. Naviglio, G. Tortora, L. d'Antonio, An environmental friendly cycle for Cr (III) removal and recovery from tannery wastewater, *J. Environ. Manage.* 117 (2013) 1–6.
- [22] M.H.V. Baouab, H. Zghida, R. Gauthier, H. Gauthier, Cationized nylon as adsorbent for anionic residual dyes, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2513–2522.
- [23] M. Khalfaoui, M.H.V. Baouab, R. Gauthier, A.B. Lamine, Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibres. Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviours, *J. Colloid Interf. Sci.* 296 (2006) 419–427.
- [24] M. Khalfaoui, A. Nakhli, S. Knani, H.V. Baouab, A.B. Lamine, On the statistical physics modeling of dye adsorption onto anionized nylon: consequent new interpretations, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 1091–1102.
- [25] S. Knani, M. Khalfaoui, M.A. Hachicha, A.B. Lamine, M. Mathlouthi, Modelling of water vapour adsorption on foods products by a statistical physics treatment using the grand canonical ensemble, *Food Chem.* 132 (2012) 1686–1692.
- [26] M.B. Yahia, F. Aouaini, M.A. Hachicha, S. Knani, M. Khalfaoui, A.B. Lamine, Thermodynamic study of krypton adsorbed on graphite using a statistical physics treatment, *Physica B* 419 (2013) 100–104.
- [27] V. Fierro, V. Torné-Fernandez, D. Montané, A. Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 276–284.
- [28] K.N. Aboua, Y.A. Youbet, K.B. Yao, A.L. Goné, A. Trokourey, Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit, *J. Environ. Manage.* (2015) 10–14.

- [29] G. Annadurai, L.Y. Ling, J.F. Lee, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 337–346.
- [30] Z. Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, Sorption of malachite green on chitosan bead, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 254–261.
- [31] R. Dolphen, N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 250–255.
- [32] M. Race, R. Marotta, M. Fabbicino, F. Pirozzi, R. Andreozzi, L. Cortese, P. Giudicianni, Copper and zinc removal from contaminated soils through soil washing process using ethylenediaminedisuccinic acid as a chelating agent: a modeling investigation, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 2878–2891.
- [33] J. Biyan, S. Fei, G. Hu, S. Zheng, Q. Zhang, Z. Xu, Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous solution by porous polymeric adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 81–87.
- [34] A. Khataee, M. Pourhassan, M. Ayazloo, Biological decolorization of CI Basic Green 4 solution by microalga *Chlorella* sp.: effect of operational parameters, *Chinese J. Appl. Environ. Biol.* 15 (2009) 110–114.
- [35] M.S. Chiou, H.Y. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *J. Hazard. Mater.* 93 (2002) 233–248.
- [36] M.S. Chiou, W.S. Kuo, H.Y. Li, Removal of reactive dye from wastewater by adsorption using ECH cross-linked chitosan beads as medium, *J. Environ. Sci. Heal. A* 38 (2003) 2621–2631.
- [37] R. Aravindhan, J. Raghava Rao, B. Unni Nair, Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 68–76.

- [38] J. He, S. Hong, L. Zhang, F. Gan, Y.-S. Ho, Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite, *Fresen. Environ. Bull.* 19 (2010) 2651–2656.
- [39] D.S.P. Franco, J.S. Piccin, E.C. Lima, G.L. Dotto, Interpretations about methylene blue adsorption by surface modified chitin using the statistical physics treatment, *Adsorption* 21 (2015) 557–564.
- [40] M. Khalfaoui, M.H.V. Baouab, R. Gauthier, A.B. Lamine, Statistical physics modelling of dye adsorption on modified cotton, *Adsorpt. Sci. Technol.* 20 (2002) 17–31.
- [41] M. Khalfaoui, M.H.V. Baouab, R. Gauthier, A.B. Lamine, Dye adsorption by modified cotton Steric and energetic interpretations of model parameter behaviours, *Adsorpt. Sci. Technol.* 20 (2002) 33–47.
- [42] M. Khalfaoui, S. Knani, A.A. Hachicha, A.B. Lamine, New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment, *J. Colloid Interf.* 263 (2003) 350–356.
- [43] S. Knani, F. Aouaini, N. Bahloul, M. Khalfaoui, M.A. Hachicha, A.B. Lamine, N. Kechaou, Modeling of adsorption isotherms of water vapor on Tunisian olive leaves using statistical mechanical formulation, *Physica A* 400 (2014) 57–70.
- [44] C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma, Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 641–678.

BAB II

TERJEMAHAN ARTIKEL

Penggunaan Kulit Udang untuk Menghilangkan Zat Warna pada Air Limbah Tekstil

Massimiliano Fabbicino, Ph.D., Prof.*, Ludovico Pontoni

Universitas Naples Federico II, Departemen Teknik Sipil, Arsitektur dan Teknik Lingkungan, Via
Claudio 21, 80125 Naples, Italia

ABSTRAK

Artikel ini menyelidiki tentang penyisihan zat warna melalui proses adsorpsi oleh residu yang mengandung kitin. Sebagai representatif terhadap limbah, dilakukan uji perbandingan pada kulit udang yang berasal dari dua jenis udang. Persentase penyisihan zat warna dapat mencapai hingga 90% yang diperoleh dalam waktu sekitar 2 jam, dengan menggunakan 2,1 mg/mL kulit udang yang hanya dikeringkan dan digiling. Analisis komparatif juga dilakukan pada kitin komersial dan serpihan kitosan. Uji kinetik dilakukan dalam *batch* dan pada skala laboratorium. Data dimodelkan melalui hukum kinetik pseudo orde dua, dan diperoleh nilai efisiensi pemodelan mendekati 1 (satu). Isoterm adsorpsi ditentukan melalui variasi suhu antara 10 °C dan 50 °C. Analisis hasil pertama dilakukan dengan menggunakan persamaan Langmuir, dan kemudian dilakukan pendekatan fisika statistik untuk mengetahui tingkatan molekul. Sehingga diperoleh nomor jangkar, koefisien hambatan sterik, dan koefisien setengah jenuh. Semua data eksperimen menunjukkan proses adsorpsi yang terbatas pada lapisan molekul tunggal (*monolayer*) yang ada, didukung oleh difusi gradien konsentrasi, dan dicirikan oleh beberapa titik jangkar untuk setiap molekul tunggal.

2.1 Pendahuluan

Menurut data yang tersedia [1], setiap tahun terdapat sekitar 14 ribu ton pewarna tekstil dibuang ke lingkungan yang menyebabkan dampak buruk terhadap

kualitas lingkungan [2-5]. Meskipun sistem yang paling efisien untuk menghilangkan zat warna tekstil mungkin adalah adsorpsi [2,4,6-8], namun biaya adsorben biasanya sangat tinggi dan sering menghambat penggunaannya [9,10]. Untuk meningkatkan ekonomi kelestarian lingkungan, beberapa material baru telah dilakukan pengujian untuk mengadsorpsi zat warna [6,11]. Di antara material-material tersebut, senyawa turunan dari kitin / kitosan tampaknya sangat menarik [12-15]. Kitin merupakan polisakarida alami yang paling melimpah setelah selulosa dan dapat diperoleh dari berbagai sumber dengan biaya rendah, dan kitosan dapat diproduksi dengan mudah melalui proses asetilasi dari kitin [16]. Bahan turunan kitin / kitosan yang telah diuji yaitu resin kitosan, biopolimer ikatan silang, manik-manik kitin / kitosan yang tidak dapat bergerak, gel, serat, dan masih banyak lagi lainnya [2,10,17]. Namun, penggunaan turunan kitin / kitosan tidak menjamin efisiensi penyisihan, karena efisiensi ini sangat tergantung pada proses derivasi, sumber dan karakteristik bahan, seperti; kristalinitas, kelarutan, dan kadar asetilasi-N [2,4,18]. Belakangan ini, beberapa peneliti telah memfokuskan pada penggunaan residu yang mengandung kitin / kitosan (terutama dari cangkang *seafood*) tanpa modifikasi apa pun [15-19]. Hal ini supaya biaya produksi adsorben mendekati nol, dan tidak ada limbah yang dihasilkan dari proses derivasi [4,6,20,21].

Bermula dari premis tersebut, penelitian ini menyelidiki tentang penyisihan zat warna menggunakan residu yang mengandung kitin mentah, menganalisis beberapa aspek yang telah terlewatkan [6], dan membandingkan hasil yang diperoleh dari penggunaan kitin murni dan serpihan kitosan. Penelitian terhadap pewarna *direct* (pewarna yang larut dalam air) dilakukan karena pewarna *direct* masih kurang diselidiki daripada jenis pewarna yang lain, meskipun pewarna tersebut sering dilepaskan ke air limbah, misalnya, selama mencuci kain yang berwarna.

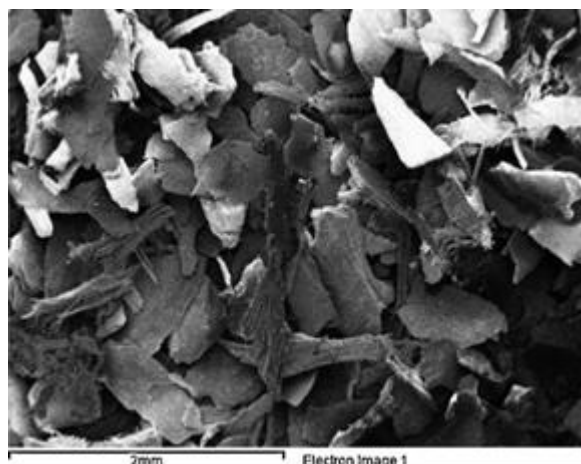
Tujuan dari penelitian ini adalah untuk lebih memahami mekanisme yang terlibat dalam proses adsorpsi supaya mendukung penerapan sistem skala penuh. Bersamaan dengan penyelidikan secara tradisional mengenai proses kinetika dan

isoterm adsorpsi, penelitian ini mencakup interpretasi fisikokimia berdasarkan data tingkatan molekul pada pendekatan teori fisika statistik [7,22-26]; hal ini memberikan pemahaman yang lebih baik tentang proses yang diuji.

2.2 Bahan dan Metode

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan kulit udang yang diperoleh dari pasar ikan di Naples (Italia). Sebelum digunakan, kulit udang dibilas beberapa kali dengan air keran, dijemur selama 24 jam, dan ditumbuk halus menggunakan blender laboratorium umum. kulit udang terdiri dari dua jenis spesies, yaitu *Aristaeomorpha foliacea* (A.f.) dan *Aristeus antennatus* (A.a.), diuji untuk menyelidiki perbedaan kapasitas adsorpsi. Uji komparatif dilakukan dengan menggunakan kitin dan serpihan kitosan (Sigma Aldrich, Italia) yang berasal dari kulit udang.

Gambar 2.1 menunjukkan hasil SEM (*Scanning Electron Microscope*) yang diperoleh pada cangkang *Aristaeomorpha foliacea* yang sudah dihaluskan, menggunakan mikroskop elektron (Zeiss, Jerman) yang dilengkapi dengan pendeteksi sinar-X dispersif energi digital (Instrumen Oxford, Inggris), sedangkan **Tabel 2.1** merangkum hasil yang diperoleh dari analisis permukaan BET (*Braunauer, Emmett, dan Teller*) yang dilakukan dengan menggunakan *Chimesorb-2750* (*Micrometrics*, USA). Dapat dilihat struktur bersisik dari kulit udang yang dihasilkan cukup teratur dan tidak menunjukkan fitur penting, sesuai dengan data yang dilaporkan dalam penelitian sebelumnya [20,21]. Luas permukaan spesifik (SA) dan volume pori total (PV) yang dihasilkan jauh lebih kecil dibandingkan dengan nilai-nilai dari adsorben tradisional [27,28], meskipun tidak jauh berbeda yang diperoleh terhadap serpihan kitosan yang dibuat dari residu perikanan [10].



Gambar 2.1. SEM dari limbah kulit udang

Tabel 2.1. Hasil analisis permukaan BET yang dilakukan pada kulit udang

	$S_A \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$P_v \text{ (m}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$
<i>Aristeus antennatus</i>	16.54	0.0051
<i>Aristeomorpha foliacea</i>	17.37	0.0055

Penelitian ini dilakukan pada air limbah sintetis yang mengandung campuran dua pewarna *direct* (pewarna larut dalam air) yang dibeli dari Sigma Aldrich (Italia), yaitu : *Direct Red* 80 (DR80) dan *Direct Blue* 71 (DB71). Kedua zat warna tersebut merupakan golongan pewarna poli-azo, dan merupakan turunan yang disebut dengan *I-Acid* (7-amino-4-Hidroksi naftalena-2-asam sulfonat). DR80 adalah turunan dari dimer *I-Acid*. Dimer *I-Acid* digabungkan dalam posisi 3 dan 3 untuk dua gabungan susunan azo, yaitu: [anilin - 4 - asam sulfonat anilin - 2 - asam sulfonat *I-Acid*] 2 - C $\frac{1}{4}$ O. Demikian pula dengan DB71 memiliki gabungan susunan yaitu: 3-amino naftalena - 1,5 - asam disulfonat 1-amino naftalena 8 - amino naftalena - 2 - asam sulfonat *I-Acid*. Air limbah sintetis disiapkan dengan menambahkan DR80 sebanyak 0,8 g/L dan DB71 sebanyak 10 g/L ke air yang tidak terionisasi yang mengandung natrium klorida (5 g/L) dan natrium karbonat (2 g/L).

Konsentrasi larutan diperoleh setelah distabilkan melalui tiga siklus pemanasan (60 °C selama 1 jam) dan pendinginan (22 °C selama 24 jam). Sebelum digunakan larutan diencerkan dengan air yang tidak terionisasi dengan perbandingan 1: 100 v / v. Komposisi dipilih untuk menirukan air limbah yang

diproduksi pada industri tekstil kecil dekat dengan Naples (Italia Selatan), yang digunakan untuk uji konfirmasi akhir. Untuk membandingkan hasil yang diperoleh terhadap berbagai karakteristik air, nilai pengenceran yang berbeda juga diuji mulai dari 1:25 hingga 1: 200, sementara pH bervariasi antara 5,5 dan 8,5. Semua percobaan dilakukan pengulangan pada skala lab dalam 50 mL volume reaktor kaca yang terus dicampur menggunakan pengocok orbital (*Analytical Control De Mori*, Italia).

Pengaruh variasi waktu yaitu antara 15 menit dan 24 jam dan adsorben dipisahkan dari air limbah yang telah diolah dengan disaring menggunakan kertas saring yang memiliki ketebalan 0,8 mm. Dilakukan uji kontrol untuk mengetahui kemampuan menghilangkan zat warna tanpa mengalami proses adsorpsi. Penyisihan zat warna dievaluasi menggunakan spektrofotometer *Photo Lab 6600 UV-vis* (WTW GmbH, Jerman) untuk mengukur absorbansi residu pada panjang gelombang 527 nm untuk DR80 (*Direct Red 80*) dan 592 nm untuk DB71 ((DB71), sesuai dengan puncak absorbansi zat warna. Sebelum digunakan, semua gelas direndam semalam dalam wadah yang berisi asam nitrat dan dibilas beberapa kali dengan air yang tidak terionisasi. Pereaksi yang digunakan adalah taraf analitik, kecuali kitin dan serpihan kitosan yang merupakan taraf praktis.

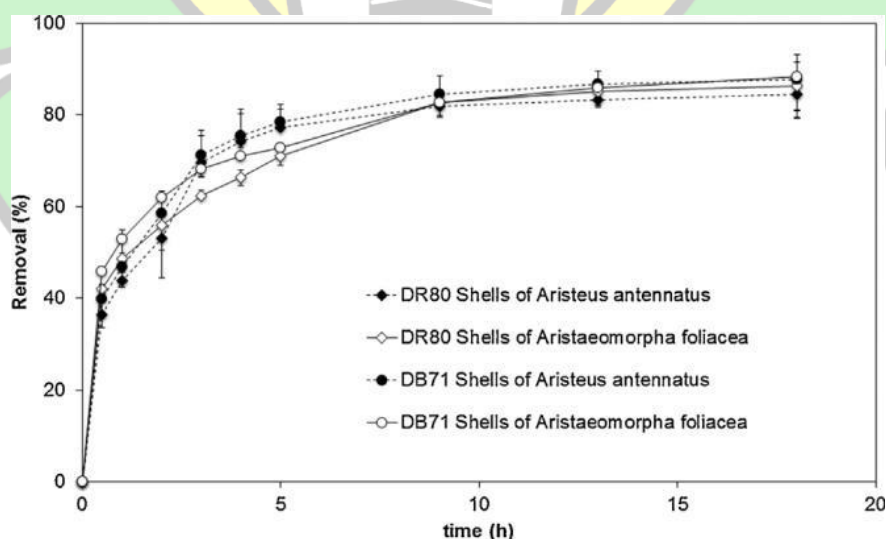
2.3 Hasil dan Pembahasan

2.3.1 Uji Kinetik

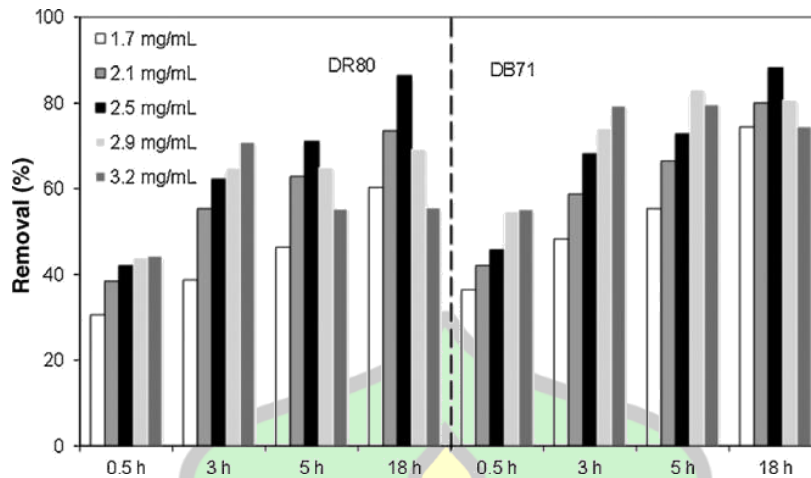
Hasil dari uji kinetik dapat disimpulkan pada **Gambar 2.2 – 2.4**, berdasarkan pengujian yang dilakukan pada pH 6,5. Seperti yang dapat dilihat dengan mudah, efisiensi penyisihan meningkat seiring waktu hingga mencapai nilai asimptotik setelah 10-12 jam (**Gambar 2.2**). Kecenderungan yang dihasilkan sama untuk kedua jenis zat warna yang diuji, dan tidak ada perbedaan signifikan yang diperoleh dengan menggunakan kulit udang *Aristaeomorpha foliacea* maupun kulit udang *Aristeus antennatus*. Tingkat penyisihan lebih tinggi selama 5 jam pertama dan kemudian mulai menurun hingga stabil. Kecenderungan ini berkaitan dengan penyerapan berturut-turut dari kesediaan situs yang tepat untuk adsorpsi [2,15,17]

dan instaurasi keseimbangan dinamis antara molekul yang diadsorpsi dan yang dilepaskan [6]. Sesuai dengan deskripsi peristiwa adsorpsi tersebut, jumlah adsorben menghasilkan peningkatan linier terhadap laju penyisihan zat warna dari reaksi selama 3 jam pertama (**Gambar 2.3**).

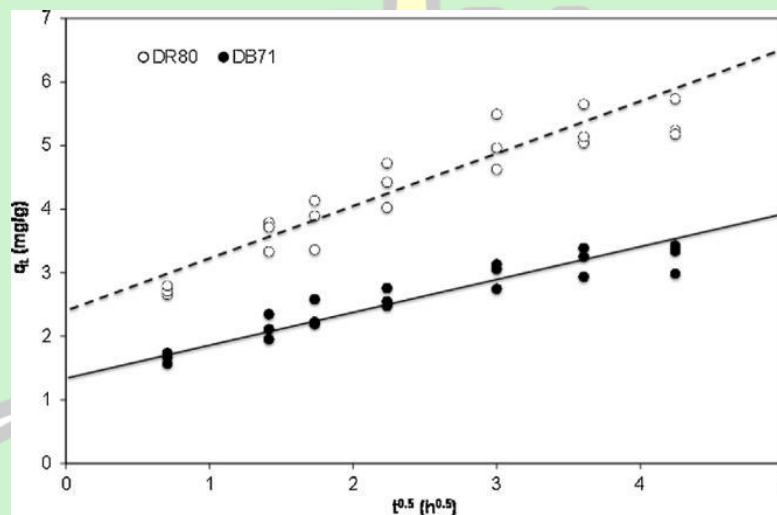
Namun, pada waktu reaksi yang lebih lama, peningkatan linier terhadap laju penyisihan zat warna diamati hanya pada dosis kulit udang hingga 2,5 mg/mL, sedangkan untuk dosis yang lebih tinggi, laju penyisihan zat warna tetap konstan atau bahkan menurun. Hal Ini merupakan konsekuensi dari interaksi timbal balik dari situs yang tersedia, yang cenderung tumpang tindih atau agregat [15]. Data yang diperoleh dari variasi pH menunjukkan tidak ada perbedaan penting (data tidak ditampilkan): efisiensi penyisihan zat warna tetap pada kisaran yang sama, dengan variabilitas maksimum yang termasuk dalam kisaran variabilitas rangkap tiga. Efisiensi secara keseluruhan sama dengan laporan pada literatur yang tersedia, yang menunjukkan bahwa adsorben tradisional dan murah [2,6,10,12,15]. Uji konfirmasi yang dilakukan pada air limbah yang sebenarnya, memberikan pencapaian efisiensi hasil akhir hanya sedikit lebih rendah (15% sebagai nilai rata-rata) daripada yang diperoleh pada air limbah sintetis (data tidak ditampilkan).



Gambar 2.2. Persentase penyisihan zat pewarna pada suhu 25 °C dan pH 6,5 menggunakan 2,1 mg/mL adsorben



Gambar 2.3. Persentase penyisihan zat pewarna pada suhu 25 °C dan pH 6,5 dengan variasi dosis kulit udang



Gambar 2.4. Plot Webber-Morris dari hasil tes kinetik

Untuk mensimulasikan proses kinetika, dilakukan pengujian model Elovich, model pseudo orde satu dan model pseudo orde dua. Masing-masing dijelaskan dengan persamaan berikut :

$$q_t = \frac{1}{K_E} \ln (a_0 \cdot K_E) + \frac{1}{K_E} t \quad (1a)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) \frac{K_F}{2,303} t \quad (1b)$$

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

dimana

q_t = jumlah zat warna yang teradsorpsi pada waktu t (mg g^{-1});

q_e = jumlah zat warna yang teradsorpsi pada keseimbangan (mg g^{-1});

a_0 = tingkat adsorpsi awal ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$);

k_E, k_F, k_S = konstanta kinetik ($\text{g mg}^{-1}, \text{h}^{-1}, \text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Tabel 2. Rangkuman parameter kinetik yang diperoleh dengan nilai yang sesuai dari *model efficiency* (ME), didefinisikan sebagai :

$$ME = 1 - \frac{\sum n(q_{t,m} - q_{t,s})^2}{\sum n(q_{t,m} - \bar{q}_{t,m})^2} \quad (2)$$

dimana

$q_{t,m}$ = nilai yang diukur dari q_t (mg g^{-1});

$q_{t,s}$ = nilai simulasi q_t (mg g^{-1});

n = jumlah nilai q_t yang diukur;

$\bar{q}_{t,m}$ = nilai rata-rata $q_{t,m}$ (mg g^{-1}).

Sementara kesesuaian data cukup baik untuk model Elovich dan model pseudo orde dua, yang terakhir memberikan hasil terbaik, sesuai dengan temuan sebelumnya [12,15,20], menunjukkan bahwa mekanisme utama penyerapan adalah kemisorpsi. Dalam pengertian tersebut, kulit udang bertindak seperti kitin, kitosan, dan kitosan termodifikasi [29,30] dan tidak seperti kitin termodifikasi [31], yang bertindak melalui adsorpsi fisik.

Deskripsi mekanistik dari proses kinetika dapat diperoleh dari **Gambar 2.4**, yang menunjukkan hasil plot Webber-Morris dari data eksperimen [27,32] yang digunakan untuk menyelidiki peran dari difusi intra-partikel sesuai dengan persamaan berikut:

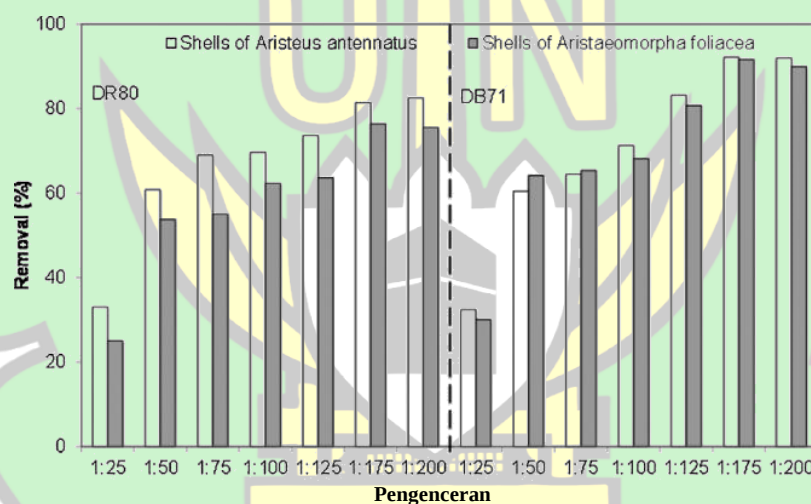
$$q_t = K_{d,1} \cdot t^{0,5} + K_{d,2} \quad (3)$$

dimana

$K_{d,1}$ = konstanta laju difusi ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$);

$K_{d,2}$ = konstan terkait dengan efek lapisan batas (mg g^{-1})

Plot ini hanya berdasarkan pada dosis kulit udang hingga 2,5 mg/mL, untuk mengecualikan efek agregasi (tumpang tindih) yang merupakan karakteristik dari dosis yang lebih tinggi. Seperti yang dapat dilihat dengan mudah, untuk data yang ditunjukkan terhadap kedua zat warna yaitu cenderung linier tunggal. Hal ini menunjukkan bahwa, untuk bahan adsorben yang digunakan, mekanisme difusi intra-partikel mengendalikan proses [27,32]. Garis lurus yang sesuai dengan data eksperimen tidak melewati titik asal dan memiliki intersepsi positif. Hal ini disebabkan oleh difusi awal dari zat warna menuju permukaan adsorben (difusi film), yang terjadi pada saat proses pertama kali. Setelah itu, yang diharapkan terjadi hanya difusi intra-partikel yang masuk ke dalam pori mikro, karena tidak ada tren linier multi-langkah yang akan menjadi karakteristik difusi awal ke dalam pori makro dan meso dari adsorben [27,32,33].



Gambar 2.5. Persentase penyisihan zat warna dengan variasi pengenceran larutan pada suhu 25 °C dan pH 6,5 menggunakan 2,1 mg/mL adsorben

Hasil yang diperoleh pada variasi nilai pengenceran juga membuktikan peran difusi (**Gambar 2.5**). Difusi dengan gradien yang lebih tinggi, menghasilkan kapasitas serapan yang lebih tinggi dari kulit udang dengan adanya konsentrasi zat warna awal yang lebih tinggi [2,15,19,34], meskipun peristiwa ini sebagian disebabkan oleh interaksi yang lebih menguntungkan antara adsorben dan zat warna dalam larutan yang lebih pekat.

Tabel 2.2. Parameter Kinetik: data diperoleh pada suhu 25 °C dan pada pH 6,5

	Elovich			Orde Satu			Orde Dua		
	a_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$1/K_E$ (mg g ⁻¹)	ME	q_e (mg g ⁻¹)	k_F h ⁻¹	ME	q_e (mg g ⁻¹)	k_S (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	ME
DR80 <i>Aristeus antennatus</i>	24,2	0,96	0,931	6,0	0,120	0,005	0,19	5,81	0,999
DR80 <i>Aristeomorpha foliacea</i>	33,2	0,88	0,982	6,2	0,121	0,253	0,15	5,97	0,999
DB71 <i>Aristeus antennatus</i>	17,5	0,54	0,955	3,6	0,119	0,012	0,33	3,41	0,999
DB71 <i>Aristeomorpha foliacea</i>	35,7	0,46	0,254	3,6	0,113	0,046	0,31	3,40	0,998

2.3.2 Kurva Isoterm

Konfirmasi lebih lanjut dari mekanisme penyisihan zat warna ini ditetapkan oleh kurva isoterm (**Gambar 2.6**) yang menunjukkan tren yang sangat teratur, khusus untuk proses adsorpsi zat warna [22], dengan sedikit perbedaan yang terlihat ketika memvariasikan suhu dari 10 °C ke 50 °C. Bentuk cekung tertentu yang mengarah ke asimptot horizontal memungkinkan untuk mengklasifikasikan bahwa isoterm sebagai Tipe I sesuai dengan klasifikasi yang diusulkan oleh IUPAC. Penyesuaian data eksperimental dilakukan dengan menggunakan bentuk linear dari persamaan terkenal yang diusulkan oleh Langmuir (4a), Freundlich (4b), dan Tempkin (4c):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{L_1} C_{eq} + \frac{1}{L_1 \cdot L_2} \quad (4a)$$

$$\log(q_{eq}) = \frac{1}{F_1} \log(C_{eq}) + \log(F_2) \quad (4b)$$

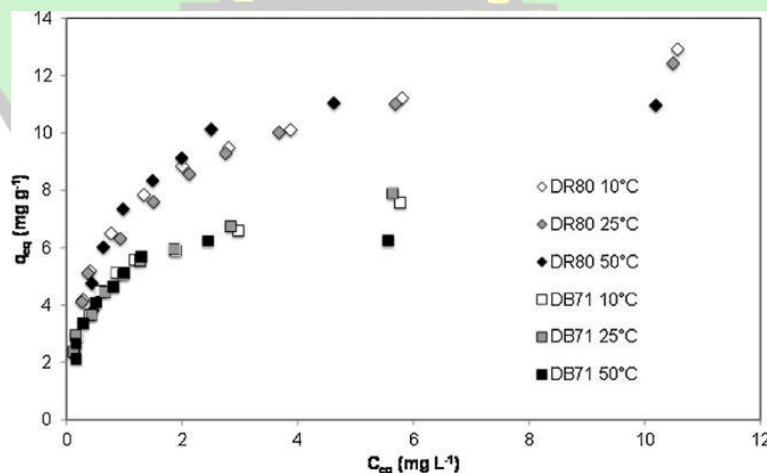
$$q_{eq} = T_1 \cdot \ln(C_{eq}) + T_1 \cdot \ln(T_2) \quad (4c)$$

dimana

q_{eq} = jumlah zat warna yang diadsorpsi per satuan massa adsorben (mg/g);

C_{eq} = konsentrasi adsorbat dalam larutan pada kesetimbangan (mg/L);

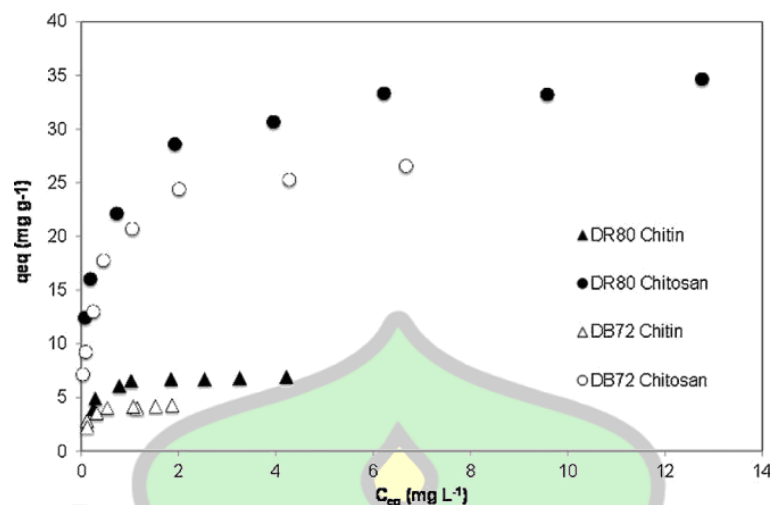
$L_1, L_2, F_1, F_2, T_1, T_2$ = parameter isoterm.



Gambar 2.6. Isoterm yang diperoleh dengan menggunakan kulit udang

Nilai yang diperoleh untuk parameter isoterm dirangkum dalam **Tabel 2.3**, bersama dengan koefisien korelasi R^2 yang sesuai. Berdasarkan hasil pengamatan yang telah disebutkan, hasil terbaik diperoleh dengan menggunakan model Langmuir, yang umumnya berlaku dengan adanya struktur berpori mikro seperti pada adsorben yang digunakan. Tren yang dicatat, sering ditemukan pada adsorpsi zat warna dengan menggunakan adsorben berbasis kitin / kitosan [12,35,36], yang menunjukkan bahwa situs aktif yang paling dangkal cepat jenuh, sedangkan yang lebih dalam dicapai dengan kesulitan yang lebih besar. Hal ini membatasi proses penyerapan polutan, karena penyerapan adalah fungsi dari pori-pori mikro yang dapat diakses. Model Langmuir mengasumsikan adsorpsi monolayer ke dalam material homogen; dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa penggunaan cangkang (bahkan dari limbah) memiliki struktur dan karakter yang homogen. Hal ini menunjukkan bahwa validitas hasil yang diperoleh dapat diperluas ke skala yang lebih besar.

Tren isoterm yang sama diperoleh dengan menggunakan kitin dan serpihan kitosan (**Gambar 2.7**). Menggunakan dosis yang sama dari tiga adsorben, kapasitas penyerapan tertinggi terjadi pada kitosan dan terendah terjadi pada kitin. Hal ini menyebabkan dua pertimbangan utama. Pertama, dipastikan bahwa mekanisme penyisihan zat warna menggunakan residu kulit udang adalah sama dengan yang terjadi dengan penggunaan polisakarida murni (kitin atau kitosan). Kemudian yang kedua, pada waktu yang sama, tampaknya serat kitin ketika disambungkan dengan protein dan diperkuat oleh kalsium karbonat dalam kulit udang, memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi daripada kitin sederhana. Dengan kata lain, kulit udang dapat dianggap sebagai adsorben turunan kitin alami yang mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi dari kitin itu sendiri. Efek yang lebih positif dapat diperoleh, seperti yang telah diketahui [2,4,12], sebagai konsekuensi dari deasetilasi kitin yang mengarah pada produksi kitosan. Meskipun demikian, penggunaan kulit udang tentu lebih nyaman daripada penggunaan kitosan, karena biayanya yang rendah dan kelestarian lingkungan yang tinggi terkait dengan penggunaan residu sebagian besar mengimbangi dosis yang lebih tinggi yang diperlukan untuk mendapatkan efisiensi yang sama.



Gambar 2.7. Isoterm yang diperoleh dengan menggunakan kitin komersial dan serpihan kitosan komersial.

Tabel 2.3. Parameter isoterm: data diperoleh menggunakan kulit udang *Aristeus antennatus*.

	DR80 10 °C	DR80 25 °C	DR80 50 °C	DB71 10 °C	DB71 25 °C	DB71 50 °C
Langmuir						
L_1	13,6	13,2	11,8	7,99	8,38	6,63
L_2	1,04	1,04	1,61	2,10	1,85	3,47
R^2	0,992	0,994	0,996	0,995	0,990	0,998
Freundlich						
F_1	3,31	3,33	3,10	3,23	3,25	3,30
F_2	6,75	1,21	6,54	4,85	4,90	4,61
R^2	0,977	0,98	0,823	0,956	0,987	0,874
Tempkin						
T_1	2,35	2,26	2,36	1,40	1,40	1,24
T_2	20,83	21,7	19,0	39,1	40,43	50,10
R^2	0,998	0,991	0,897	0,992	0,986	0,932

Evaluasi pada parameter termodinamika ditunjukkan pada **Tabel 2.4**
Perubahan energi bebas dapat dihitung sebagai berikut:

$$\Delta G = - R . T . \ln(K_a) \quad (5)$$

dimana

ΔG = perubahan energi bebas (kJ mol^{-1});

R = konstanta gas ideal ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = suhu mutlak (K);

K_a = rasio antara jumlah zat warna yang diadsorpsi per liter dari larutan pada kesetimbangan, dan konsentrasi kesetimbangan zat warna.

Perubahan entalpi dan entropi, sebaliknya, dievaluasi melalui plot data ΔG sebagai fungsi temperatur sesuai dengan persamaan berikut:

$$\Delta G = \Delta H - T . \Delta S \quad (6)$$

dimana

ΔH = perubahan entalpi (kJ mol^{-1});

ΔS = perubahan entropi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Nilai negatif ΔG berada di antara kisaran penyerapan secara fisik dan kimia [15,37,38], dan menunjukkan bahwa adsorpsi dari kedua zat warna pada kulit udang adalah spontan. Selain dari efek eksotermik yang telah diamati terkait dengan proses ($\Delta H < 0$), perubahan ΔS positif menunjukkan peningkatan keacakan karena susunan dari molekul zat warna pada pertemuan antara permukaan padat / cair, seperti yang diamati dalam literatur yang tersedia [15,38].

Tabel 2.4. Parameter termodinamika: data diperoleh dengan menggunakan cangkang *Aristeus antennatus*.

	DR80			DB71		
T (K)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
283	-18.67	-8.71	35.20	-22.08	-10.32	41.55
298	-19.20			-22.70		
323	-20.08			-23.74		

2.3.3 Pemodelan Fisika Statistik

Data yang digunakan untuk mendapatkan kurva isoterm dari kulit udang diproses lebih lanjut menggunakan pendekatan fisika statistik [7,17,24,39-41] untuk memberikan gambaran tentang peristiwa yang terjadi pada tingkatan molekul. Diasumsikan bahwa setiap situs reseptor mungkin kosong atau ditempati oleh satu molekul [40,42], dan situasi khusus ini disesuaikan dengan fungsi resmi keseluruhan [7]. Pernyataan berikut, dikenal sebagai model Hill, dengan menggunakan:

$$m_{\text{dye}} \cdot N_a = \frac{n_{\text{dye}} \cdot m_{\text{dye}} \cdot N_M}{1 + \left(\frac{C_{0,5}}{C_{\text{eq}}}\right)^{n_{\text{dye}}}} \quad (7)$$

dimana

m_{dye} = berat molekul zat warna yang diadsorpsi;

N_a = jumlah molekul pewarna yang teradsorpsi;

n_{dye} = jumlah molekul pewarna yang diadsorpsi per situs adsorben yang tersedia;

N_M = kepadatan situs reseptor;

$C_{0,5}$ = konsentrasi zat warna setengah jenuh (mg/L).

Nilai numerik parameter model yang dihasilkan dari data yang sesuai mengenai *Aristeus antennatus* dirangkum dalam **Gambar 2.8**. Nilai indeks efisiensi model selalu mendekati 1, yang mengkonfirmasi kemampuan model monolayer untuk mensimulasikan proses. Dengan menggunakan nilai-nilai yang diperoleh, hal tersebut memungkinkan untuk mengembangkan interpretasi termodinamik dan energetik dari peristiwa adsorpsi yang diamati. Setiap parameter, pada kenyataannya, memiliki makna fisikokimia spesifik menurut teori fisika statistik [41]. Jumlah molekul yang teradsorpsi adalah kebalikan dari jumlah penjangkaran, yang menunjukkan berapa banyak situs adsorben ditempati oleh molekul zat warna tunggal [7,39,41]. Dalam percobaan yang dilakukan dengan menggunakan kulit

udang, baik untuk zat warna maupun untuk semua suhu yang diuji, angka penjangkaran berada dalam kisaran dua hingga tiga. Oleh karena itu, penjangkaran sejajar dengan permukaan kulit udang, dan molekul zat warna sebagian berlabuh ke dua situs reseptor dan sebagian berlabuh ke tiga situs reseptor. Secara lebih rinci, persentase molekul yang memiliki dua titik jangkar [43] bervariasi antara 46% dan 52%. Nilai n_{dye} sedikit lebih tinggi pada suhu 50 °C. hal ini menunjukkan bahwa kenaikan suhu menyebabkan tumbukan termal yang bekerja untuk melepas salah satu dari tiga titik jangkar [23].

Kontribusi lebih lanjut untuk peristiwa interpretasi sterik dapat diperoleh dari parameter kedua model Hill, N_M , yang sebanding dengan jumlah situs yang ditempati secara efektif dan berhubungan dengan hambatan sterik [41]. Dari Gambar. 8, dapat diamati bahwa nilai N_M yang lebih kecil berhubungan dengan nilai n_{dye} yang lebih kecil, yakni, nilai tertinggi dari nomor jangkar. Dengan kata lain, kelompok molekul tersebut menyebabkan hambatan sterik yang sebanding dengan jumlah situs penjangkaran per molekul zat warna tunggal. Semakin banyak situs jangkar, menyatakan hambatan sterik dan proses adsorpsi yang kurang efisien. Hal ini karena beberapa reseptor tidak terlibat dalam proses. Informasi yang lebih lengkap tentang efek hambatan sterik dapat diperoleh dengan membandingkan nilai-nilai N_M dengan jumlah situs yang ada, tetapi sayangnya, nilai terakhir tidak dapat diperkirakan untuk kulit udang. Akhirnya, $C_{0,5}$ mendukung interpretasi energik terhadap proses [7,41-43], karena parameter ini berhubungan dengan energi adsorpsi molar yang ditunjukkan pada persamaan berikut [7,41,42]:

$$C_{0,5} = C_S \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E}{R \cdot T} \right) \quad (8)$$

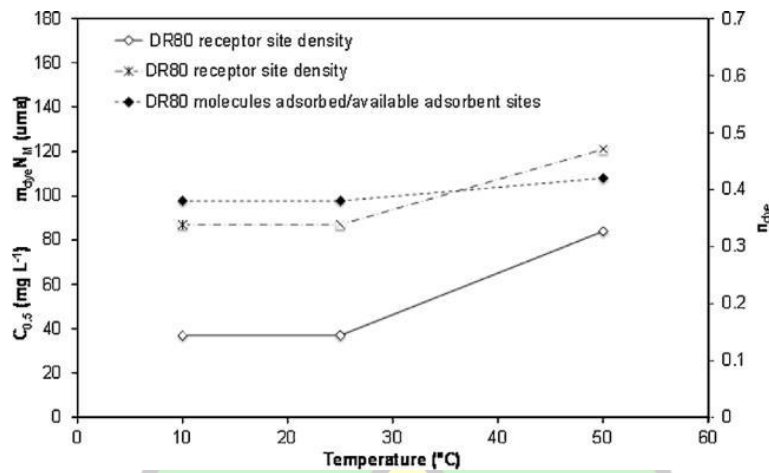
dimana:

ΔE = energi adsorpsi molar;

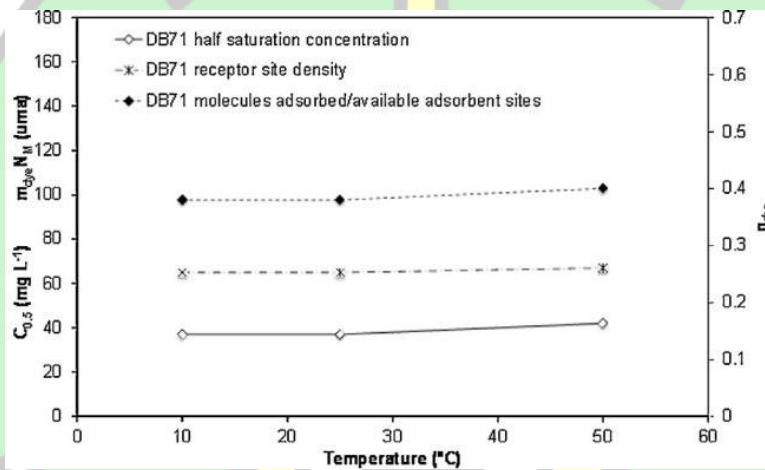
C_S = kelarutan zat warna;

R = konstanta gas universal;

T = temperatur (suhu).



(a)



(b)

Gambar 2.8. (a) dan (b): Parameter model Hill pada variasi suhu

Tren $C_{0.5}$ sesuai dengan tren nilai mutlak dari energi adsorpsi. Data ini berdasarkan penggunaan kulit udang, konsisten dengan hasil yang diperoleh dengan menggunakan adsorben lain [40], yang menunjukkan bahwa energi adsorpsi tertinggi diperoleh pada suhu di bawah 50 °C. hal ini karena pada suhu tersebut lebih sedikit diperluakannya energi untuk mentransfer zat warna dari air limbah ke permukaan kulit udang karena kelarutan polutan lebih rendah dan agitasi termal berkurang. Tren ini sesuai dengan yang diamati pada n_{Dye} , yang menegaskan bahwa hal tersebut lebih mudah dan lebih cepat untuk penempatan situs jangkar yang ditandai oleh interaksi yang lebih kuat pada zat warna dalam hal ikatan energi.

Energi adsorpsi terhadap dua zat warna yang diuji adalah sama dan sesuai dengan nilai rata-rata yang ditemukan untuk senyawa lain [7]. Hal tersebut juga harus dipertimbangkan bahwa modifikasi dapat terjadi pada struktur tiga dimensi pada kitin. Polimer kitin terlipat dalam struktur sekunder dengan pembentukan ikatan hidrogen intra-molekul [44]. Peningkatan suhu dapat mendenaturasi konfigurasi dan karenanya mengubah disposisi spasial dan jumlah situs mengikat yang tersedia, mengurangi kemungkinan adanya mikropori hidrofobik dalam molekul-makro dan kapasitas adsorpsi secara keseluruhan. Hal ini konsisten dengan data yang ditunjukkan pada **Gambar 2.8**, karena $C_{0,5}$ dan n_{dye} keduanya hanya meningkat pada suhu lebih tinggi dari 25 °C, yang menunjukkan bahwa polimer dapat mengurangi kendala sterik pada suhu yang lebih tinggi, dan menyediakan jumlah situs jangkar yang lebih tinggi per molekul.

2.4 Kesimpulan

Studi eksperimental ini menunjukkan bahwa penyisihan zat warna melalui adsorpsi pada limbah yang mengandung kitin / kitosan merupakan alternatif yang efektif daripada pengolahan yang lebih mahal atau yang kurang ramah lingkungan. Laju penyisihan zat warna yang diperoleh dengan menggunakan kulit udang lebih tinggi daripada yang menggunakan kitin murni dengan dosis yang sama, karena peningkatan kapasitas adsorpsi dari serat karbohidrat terjadi ketika digabungkan dengan protein. Tidak ada perbedaan terhadap kapasitas penyisihan zat warna yang diamati dengan memvariasikan sumber kulit udang. Proses penyisihan zat warna ditandai oleh laju tahap difusi film yang diikuti oleh mekanisme difusi intra-partikel yang lebih lambat ke dalam pori mikro, dan dapat disimulasikan dengan cermat pada model kinetik pseudo orde dua. Proses yang dihasilkan yaitu eksotermik yang sangat sedikit, karena kenaikan suhu memiliki efek moderat dalam mengurangi laju penyisihan zat warna yang mungkin disebabkan karena denaturasi struktur sekunder pada kitin.

Isoterm adsorpsi adalah jenis Langmuir, dan menampilkan bentuk yang sama seperti yang diperoleh dengan menggunakan kitin murni atau kitosan murni.

Menurut interpretasi fisika statistik dari data eksperimen, adsorpsi molekul zat warna sejajar dengan permukaan kulit udang dan memiliki dua atau tiga titik jangkar. Hambatan sterik dapat berpengaruh dalam mengurangi jumlah situs yang terlibat, tetapi efeknya terbatas pada kondisi kerja yang biasa. Secara keseluruhan, perlakuan tersebut dapat mencapai lebih dari 90% terhadap penyisihan zat warna dalam waktu kontak selama 2 jam, asalkan ada pencampuran yang memadai antara adsorben dan air limbah. Penelitian lebih lanjut menggunakan air limbah yang sesungguhnya diperlukan untuk menguji penerapan proses pada skala lapangan.



BAB III PEMBAHASAN

3.1 Data Jurnal dan Data Artikel

Tabel 3.1. Identitas Jurnal Ilmiah

Jurnal	<i>Environmental Chemical Engineering</i>
<i>Cite Score</i>	6.7
<i>Impact Factor</i>	4.300
<i>Source Normalized Impact per Paper (SNIP)</i>	1.259
<i>SCImago Journal Rank (SJR)</i>	0.927
<i>Abstracting and Indexing</i>	INSPEC
ISSN	22133437

Tabel 3.2. Identitas Artikel

Judul Artikel Ilmiah	<i>Use of Non-Treated Shrimp-Shells for Textile Dye Removal from Wastewater</i>
Nomor	04
Tahun	2016
Halaman	4100-4106
Penerbit	Elsevier
Penulis	Massimiliano Fabbricino Ph.D.(Prof.) Ludovico Pontoni
Institusi Penulis	<i>University of Naples Federico II, Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering, Via Claudio 21, 80125 Naples, Italy</i>

3.2 State of The Art

State of the art merupakan kumpulan jurnal yang digunakan sebagai referensi dalam penelitian ini. *State of the art* turut memberikan penjabaran mengenai perbedaan antara penelitian terdahulu dan penelitian saat ini. Berikut ini adalah *state of the art* yang dijabarkan dalam bentuk tabel:

Tabel 3.3. Jurnal Acuan Penelitian

No.	Deskripsi Jurnal	Pembahasan
1	<i>Adsorption of Reactive Dye from an Aqueous Solution by Chitosan: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Analysis</i> Tahun : 2007 Peneliti : Gurusamy Annadurai Lai Yi Ling Jiunn-Fwu Lee Metode Penelitian : Kualitatif Jurnal : Hazardous Materials	Hasil Penelitian : Kesesuaian model Langmuir menunjukkan pembentukan lapisan monolayer yang menutupi adsorbat di ruang luar adsorben. Model Freundlich digunakan untuk menganalisis isotherm. Kapasitas adsorpsi lapisan tunggal yang ditentukan cukup tinggi pada ukuran partikel 119,04 (mg/g), 130,0 (mg/g) dan 100,0 (mg/g) pada masing-masing suhu (30, 45, 60 °C) untuk adsorpsi <i>Remazol black 13</i> (pewarna reaktif). Kinetika adsorpsi <i>Remazol black 13</i> (pewarna reaktif) mengikuti ekspresi laju pseudo orde satu dan pseudo orde dua dengan baik yang menunjukkan bahwa difusi intrapartikel berperan penting dalam mekanisme adsorpsi. Model Langmuir dan Freundlich dapat digunakan untuk mendeskripsikan penyerapan zat warna pada kitosan pada kesetimbangan dan data kinetik

		juga memberikan kesesuaian yang lebih baik. Alasan Menjadi Tinjauan Penelitian : Untuk membandingkan kemampuan adsorpsi zat warna dari hasil penggunaan kitosan dengan kulit udang.
2	<i>Sorption of Malachite Green on Chitosan Bead</i> Tahun : 2006 Peneliti : Zehra Bekci Cosan Ozveri Yoldas Seki Kadir Yurdakoc Metode Penelitian : Kualitatif Jurnal : Hazardous Materials	Hasil Penelitian : Data serapan menunjukkan bahwa persamaan Langmuir memberikan kesesuaian yang lebih baik daripada persamaan Freundlich. Kapasitas adsorpsi lapisan tunggal ditemukan dari 93,55 mg/g pada 303 K; 74,83 mg/g pada 313 K; dan 82,17 mg/g pada 323 K. Studi waktu kontak mengungkapkan bahwa kesetimbangan serapan dicapai sekitar 5 jam. Eksperimen kinetik menunjukkan bahwa proses serapan mengikuti model kinetik pseudo orde dua. Suhu sangat mempengaruhi proses adsorpsi. Kapasitas adsorpsi maksimum (pseudo orde dua) meningkat dengan meningkatnya suhu. Dari studi termodinamika diperoleh nilai energi aktivasi serapan <i>Malachite Green</i> (MG) pada manik kitosan lebih besar dari 40 kJ/mol. Oleh karena itu, jenis adsorpsi dapat dianggap sebagai adsorpsi kimia. Alasan Menjadi Tinjauan Penelitian : Untuk membandingkan kemampuan adsorpsi zat warna dari hasil penggunaan kitosan termodifikasi (manik kitosan) dengan kulit udang.

3	<i>Adsorption of Reactive Red 141 from Wastewater onto Modified Chitin</i> Tahun : 2006 Peneliti : Rujira Dolphen Niramol Sakkayawong Paitip Thiravetyan Woranan Nakbanpote Metode Penelitian : Kualitatif Jurnal : Hazardous Materials	Hasil Penelitian : Kitin yang dimodifikasi berpotensi menjadi adsorben baru untuk menghilangkan zat warna reaktif dari air limbah tekstil karena dapat mengadsorpsi zat warna reaktif dalam kondisi kaustik dan dapat mengelusi zat warna tersebut menggunakan akuades. Selain itu, adsorpsi fisik terjadi selama mekanisme adsorpsi. Namun, spektrum ATR FTIR menegaskan bahwa gugus hidroksil pada polimer kitin yang dimodifikasi berubah menjadi CH_2OCl yang tidak dapat bereaksi dengan larutan pewarna. Hal ini menyebabkan kapasitas adsorpsi maksimal kitin lebih tinggi dibandingkan kitin termodifikasi. Alasan Menjadi Tinjauan Penelitian : Untuk membandingkan kemampuan adsorpsi zat warna dari hasil penggunaan kitin dan kitin termodifikasi dengan penggunaan kulit udang.
---	--	---

Dari tabel tersebut, dapat dilihat bahwa penelitian ini mengikuti metode penelitian terdahulu dengan menggunakan pendekatan kualitatif. Kemudian, hasil dari penelitian ini dibandingkan dengan penggunaan adsorben yang sudah pernah diteliti sebelumnya, yaitu terhadap kemampuan adsorpsi zat warna oleh adsorben yang mengandung kitin dan kitosan, maupun kitin dan kitosan yang termodifikasi. Hal ini dilakukan untuk menguji kemampuan adsorben kulit udang terhadap penyisihan zat warna, karena pada kulit udang terdapat kandungan kitin.

Berdasarkan Gupta (2009), penghilangan zat warna dapat dilakukan dengan berbagai teknik, namun, tidak ada metodologi yang berhasil menghilangkan semua jenis pewarna dengan biaya rendah. Salah satu metode yang banyak digunakan yaitu adsorpsi. Namun, kelemahan utama dalam adsorpsi adalah mahal biaya adsorben seperti karbon aktif. Selain dari efisiensi adsorpsi Karbon aktif dan penerapannya yang baik untuk mengadsorpsi, penggunaannya terkadang dapat dibatasi karena pertimbangan ekonomi.

Kitin dan kitosan adalah polisakarida yang memiliki mekanis struktur kimia yang mirip dengan selulosa dan dipelajari sebagai adsorben. biosorben berbasis kitosan juga telah menunjukkan kemampuan penghilangan yang luar biasa untuk pewarna *direct* dan juga bahan serbaguna. Kecerbagunaan ini memungkinkan penyerap untuk digunakan dalam berbagai bentuk, dari jenis serpihan hingga gel, jenis manik, atau serat. Namun, metode ekstraksi kitin tradisional ini menciptakan masalah lingkungannya sendiri karena menghasilkan limbah dalam jumlah besar dan produksi kitosan juga melibatkan proses deasetilasi kimiawi (Crini, 2006).

Perbedaan penelitian terdahulu dengan penelitian saat ini yaitu; dalam penelitian ini menggunakan adsorben yang berasal dari kulit udang yang hanya dikeringkan dan dihaluskan. Selain itu, penelitian ini dikembangkan supaya dapat menghasilkan adsorben dengan biaya rendah dan ramah lingkungan, serta dengan kemampuan penyerapan terhadap zat warna yang tidak jauh berbeda dengan penggunaan adsorben yang berasal dari kitin, kitosan, maupun kitin dan kitosan yang termodifikasi.

3.3 Kelebihan/Keunggulan dari Penelitian

Dengan dilakukannya penelitian ini, dapat menghasilkan adsorben yang sederhana, murah, serta mampu menghilangkan zat warna yang tidak jauh berbeda seperti menggunakan adsorben (kitin dan kitosan) yang sudah diteliti oleh peneliti terdahulu. Dalam preperasi adsorben, kulit udang hanya dikeringkan dan digiling, sehingga dalam pengerjaannya sangat mudah dan murah. Adsorben kulit udang

juga mudah dijumpai dan murah, karena dapat berupa limbah yang masih kurang dimanfaatkan. Sehingga, penggunaan limbah kulit udang sebagai adsorben dapat berkontribusi tidak hanya untuk menyelesaikan masalah lingkungan yang terkait dengan pembuangannya, tetapi juga untuk menurunkan biaya keseluruhan pengolahan air limbah industri.

3.4 Kelemahan/Keterbatasan dari Penelitian

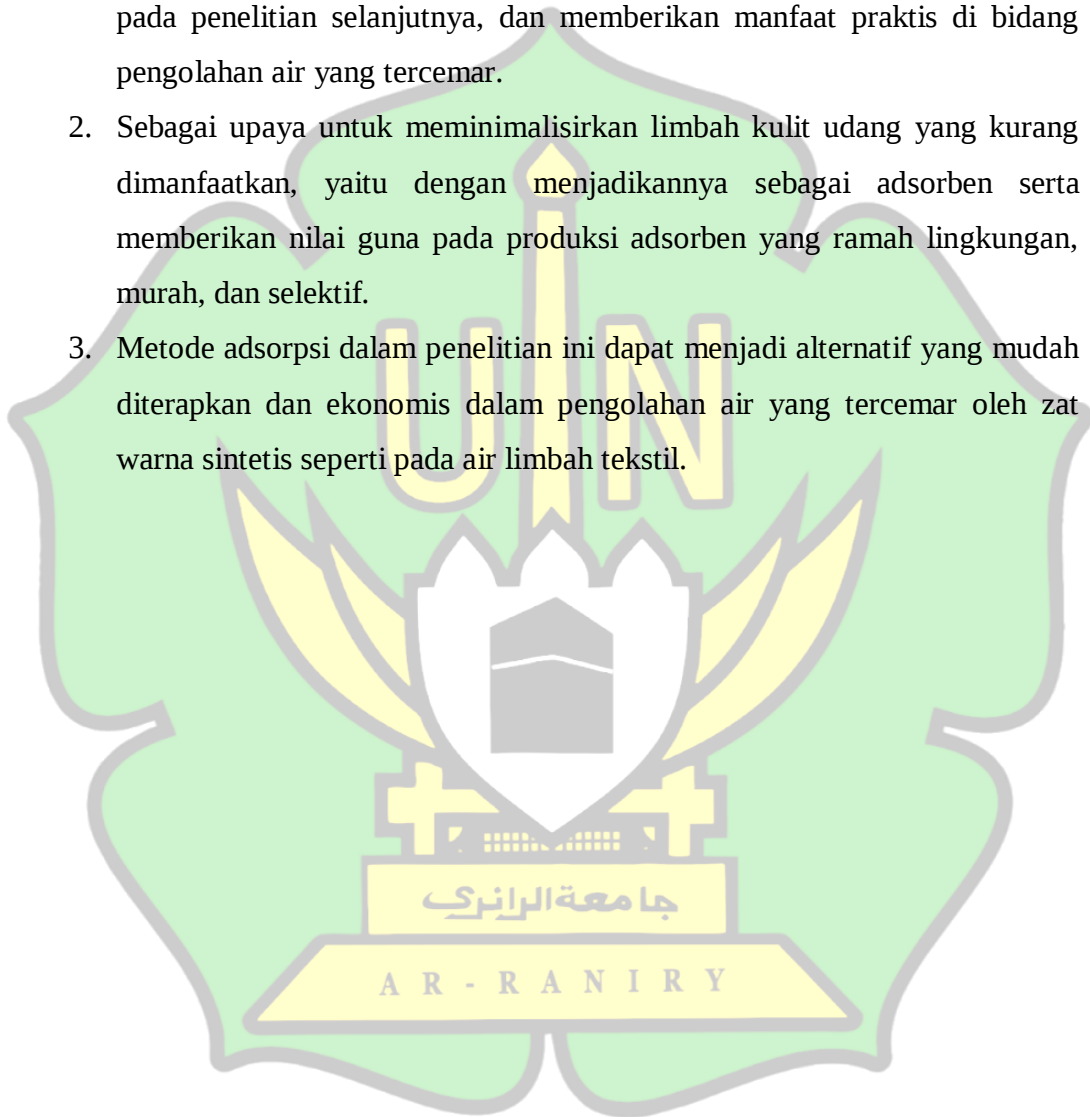
Dalam penelitian ini, preparasi adsorben berupa kulit udang yang hanya dikeringkan dan digiling. Sementara, untuk ukuran partikel tidak diketahui, karena tidak dilakukan pengayakan seperti menggunakan ayakan dengan ukuran mesh. Menurut Bernasconi *et al.* (1995), ukuran partikel merupakan salah satu faktor yang sangat mempengaruhi kecepatan adsorpsi. Semakin kecil ukuran partikel yang diadsorpsi maka proses adsorpsinya akan berlangsung lebih cepat. Selain itu, Afrianita (2013) juga menyatakan bahwa penyerapan dari material yang memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dapat mengabsorpsi substansi lebih banyak bila dibandingkan dengan partikel yang berukuran lebih besar.

Berdasarkan Daneshvar *et.al* (2014), pengaruh ukuran partikel terhadap kapasitas penyerapan zat warna AB25 menggunakan kulit udang, penyisihan zat warna meningkat dari 450,0 menjadi 491,2 mg/g ketika ukuran partikel dikurangi dari 250-500 menjadi 106-250 mm, yang menunjukkan bahwa lapisan paling internal dari partikel terbesar secara praktis tidak dapat diakses oleh molekul terlarut, sedangkan yang terkecil memiliki luas permukaan luar yang lebih besar dan lebih banyak situs tersedia untuk penyerapan. Namun, dengan pengurangan ukuran tambahan menjadi 53-106 mm tidak mengarah pada peningkatan penyerapan lebih lanjut, kemungkinan karena jumlah tempat penyerapan melebihi molekul pewarna. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian terhadap variasi ukuran partikel adsorben.

3.5 Dampak Penelitian

Dalam penelitian ini menggunakan kulit udang sebagai adsorben untuk menghilangkan zat warna pada air limbah tekstil dengan metode adsorpsi. Adapun dampak dari artikel ini adalah sebagai berikut:

1. Dapat menjadi referensi untuk menghilangkan zat warna pada air tekstil pada penelitian selanjutnya, dan memberikan manfaat praktis di bidang pengolahan air yang tercemar.
2. Sebagai upaya untuk meminimalisir limbah kulit udang yang kurang dimanfaatkan, yaitu dengan menjadikannya sebagai adsorben serta memberikan nilai guna pada produksi adsorben yang ramah lingkungan, murah, dan selektif.
3. Metode adsorpsi dalam penelitian ini dapat menjadi alternatif yang mudah diterapkan dan ekonomis dalam pengolahan air yang tercemar oleh zat warna sintetis seperti pada air limbah tekstil.



BAB IV

KESIMPULAN DAN SARAN

4.1. Kesimpulan

Berdasarkan uraian dari *State of the art*, penelitian ini mengikuti metode penelitian terdahulu dengan menggunakan pendekatan kualitatif. Perbedaan penelitian terdahulu dengan penelitian saat ini yaitu; dalam penelitian ini menggunakan adsorben yang berasal dari kulit udang yang hanya dikeringkan dan dihaluskan. Penelitian ini dikembangkan supaya dapat menghasilkan adsorben dengan biaya rendah dan ramah lingkungan.

Kelebihan dari penelitian ini yaitu kulit udang hanya dikeringkan dan digiling, tetapi memiliki kemampuan untuk menghilangkan zat warna yang tidak jauh berbeda seperti menggunakan adsorben berasal dari kitin, kitosan, maupun kitin dan kitosan yang termodifikasi. yang sudah diteliti oleh peneliti terdahulu. Sedangkan kelemahan dari penelitian ini yaitu tidak dilakukan uji terhadap ukuran partikel adsorben, yang merupakan salah satu faktor yang sangat mempengaruhi kecepatan adsorpsi.

4.2. Saran

Dengan adanya penelitian ini, industri tekstil ataupun industri dalam skala kecil dapat memanfaatkan adsorben yang berasal dari kulit udang dalam pengolahan limbah yang diproduksinya. Selain itu, penelitian lebih lanjut dapat dilakukan pada variasi ukuran partikel adsorben kulit udang yang hanya digiling dan dikeringkan. Hal ini untuk mengetahui kecepatan adsorpsi dan kemampuan mengadsorpsi substansi.

DAFTAR PUSTAKA

- Afrianita, R., Y., Dewilda., dan Fitri, R. (2013). Efisiensi dan Kapasitas Penyerapan Fly Ash Sebagai Adsorben dalam Penyisihan Logam Timbal (Pb) Limbah Cair Industri Percetakan di Kota Padang. *Jurnal Teknik Lingkungan UNAND*. Vol. 10. No. 1. Hal.1-10.
- Bernasconi, G., H. Lienda. 1995. *Teknologi Kimia*. Jakarta: Pradnya Paramita.
- Crini, G. (2006). Non-conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: *a review, Bioresour. Technol.* 97 1061–1085.
- Daneshvar, E., M.S. Sohrabi., M. Kousha A., Bhatnagar B., Aliakbarian A., Converti A.C., Norrström. (2014). Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 45 2926–2934.
- Gupta, V.K. (2009). Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – *a review, J. Environ. Manage.* 90 2313–2342.

