



Removal of Heavy Metal Copper (Cu) Ions from Wastewaters Using Various Bio-adsorbents

Khairunnisa*, Siti Rahmah, Rini Selly, Jasmidi, Hafni Indriati Nasution and Moondra Zubir

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan, Medan 20221,

Indonesia

*Email : knisa0707@gmail.com

ABSTRACT

Biosorbent derived from agricultural waste as one of the widely used adsorbents has many applications in the environment to remove pollutants, one of which is heavy metal copper (Cu). In this paper, natural sources of agricultural waste materials have been reviewed and have potential as biosorbents for the absorption of heavy metal copper (Cu). The characteristics of the biosorbent that can be used for the absorption of heavy metal copper (Cu) depend on the surface area and pore structure made by the modified method. The biosorbent modification method depends on the precursor and the expected biosorbent characteristics. Natural biosorbents can be converted into modified biosorbents by chemical, physical, or physico-chemical modifications. Therefore, this paper aims to provide information about the absorption of adsorbents from agricultural wastes that have been reported for the absorption of heavy metal copper (Cu) in wastewater

Keywords: biosorbent, adsorption, copper (Cu), agricultural waste, wastewater

I. Pendahuluan

Pesatnya perkembangan industri seperti industri pelapisan logam, operasi pertambangan, industri pupuk, pestisida, penyamakan kulit, baterai, dan industri kertas menyebabkan limbah logam berat secara langsung atau tidak langsung dibuang ke lingkungan semakin meningkat. Tidak seperti kontaminan organik, logam berat tidak dapat terurai secara hayati dan cenderung terakumulasi dalam organisme hidup dan banyak ion logam berat diketahui bersifat toksik atau karsinogenik.¹ Meningkatnya kadar logam beracun yang dibuang ke lingkungan sebagai limbah industri merupakan ancaman serius bagi kesehatan manusia, sumber daya kehidupan, dan sistem ekologi.² Logam berat beracun yang menjadi

perhatian khusus dalam pengolahan air limbah industri antara lain seng (Zn), tembaga (Cu), nikel (Ni), merkuri (Hg), kadmium (Cd), timbal (Pb) dan kromium (Cr).

Tembaga (Cu) adalah elemen penting dan diperlukan untuk sintesis enzim serta perkembangan jaringan dan tulang. Cu (II) beracun dan karsinogenik bila tertelan dalam jumlah besar dan menyebabkan sakit kepala, muntah, mual, gagal hati dan ginjal, masalah pernapasan dan sakit perut. Tembaga yang berlebihan dalam sistem kelautan telah ditemukan merusak kehidupan laut dan merusak insang, hati, ginjal, sistem saraf, dan mengubah kehidupan seksual ikan.³ USEPA telah menetapkan batas tembaga pada 1,3 ppm dalam

limbah industri. Sumber industri tembaga termasuk peleburan, pertambangan, pelapisan listrik, finishing permukaan, peralatan listrik, elektrolisis dan komponen listrik.⁴

Dihadapkan dengan peraturan yang semakin ketat, saat ini logam berat menjadi pencemar prioritas lingkungan dan menjadi salah satu masalah lingkungan yang paling serius. Berbagai teknologi pengolahan digunakan untuk menghilangkan logam berat termasuk koagulasi dan flokulasi, reverse osmosis, perawatan elektrokimia, pertukaran ion, adsorpsi, ultrafiltrasi dan presipitasi kimia.⁵ Di antara metode-metode ini, adsorpsi adalah yang paling efisien karena teknik-teknik lain memiliki keterbatasan yang melekat seperti pembentukan sejumlah besar lumpur, efisiensi rendah, kondisi operasi yang sensitif dan memiliki biaya operasi yang tinggi. Metode adsorpsi adalah proses yang relatif baru dan muncul sebagai alternatif pilihan yang berpotensi untuk menghilangkan logam berat karena memberikan fleksibilitas dalam desain, efluen yang diolah berkualitas tinggi, reversibel dan adsorben dapat diregenerasi.¹

Adsorben dapat dianggap murah tergantung pada karakteristik bahan baku yang digunakan, seperti ketersediaan melimpah, produk sampingan dari industri lain, dan hanya memerlukan sedikit pengolahan sebelum dapat dimanfaatkan sebagai adsorben. Baru-baru ini, limbah pertanian adalah prekursor potensial yang menarik minat penelitian. Banyak penelitian melaporkan bahwa hanya dengan metode pemrosesan atau proses perawatan yang minimal, limbah pertanian dapat digunakan secara efisien sebagai prekursor adsorben dalam menghilangkan logam berat salah satunya logam berat tembaga (Cu).⁵ Bahan limbah pertanian biasanya terdiri dari lignin dan selulosa sebagai bahan utamanya. Komponen lainnya adalah ekstraktif, hemiselulosa, protein, lipid, pati, gula sederhana, hidrokarbon, air, abu, dan banyak lagi senyawa yang mengandung berbagai gugus fungsi yang aktif dalam proses pengikatan.⁶ Artikel tinjauan ini membahas beberapa biosorben dari limbah pertanian yang saat ini digunakan untuk menghilangkan ion logam berat tembaga (Cu) dari air limbah.

II. Bio-adsorben yang digunakan untuk Menghilangkan Logam Berat Tembaga (Cu) dari Air Limbah

2.1 Sekam Padi

Sekam padi merupakan limbah pertanian yang diperoleh dari penggilingan padi dan mengandung persentase silika yang tinggi. Ye et al, (2012) melaporkan sifat fisik sekam padi seperti luas permukaan $438,05\text{m}^2/\text{g}$, densitas curah $0,3086\text{ g/cm}^3$ dan porositas $0,38$ per fraksi.⁷ Komposisi kimia sekam padi dengan analisis komponen terdiri dari $34,4\%$ selulosa, $29,3\%$ hemiselulosa, $19,2\%$ lignin, dan $17,1\%$ abu mineral.⁸ Sekam padi dapat digunakan sebagai bahan biosorben karena stabilitas kimia yang tinggi, kekuatan mekanik dan struktur granular.⁹ Bahan kimia yang digunakan untuk modifikasi sekam padi dalam meningkatkan kapasitas adsorpsi antara lain basa natrium hidroksida dan natrium karbonat. Li et al (2015) sekam padi termodifikasi natrium hidroksida dengan penambahan asam klorida untuk proses penetrasi melaporkan kapasitas adsorpsi untuk penyerapan tembaga sebesar $8,89\text{ mg/g}$ dengan efisiensi penyerapan 98% dan pH optimum 6 .⁹ Acharya et al (2019) modifikasi sekam padi menggunakan natrium bikarbonat melaporkan kapasitas adsorpsi untuk penyerapan tembaga dari air limbah sebesar $4,8\text{ mg/g}$ dengan efisiensi penyerapan 97% dan pH optimum 6 .¹⁰ Jaman et al (2009) mengolah sekam padi menggunakan natrium hidroksida dengan penambahan aquades untuk proses penetrasi memiliki efisiensi penyerapan 98% pada pH optimum 9 .¹¹ Tabel 1. Menyajikan data adsorpsi tembaga (Cu) menggunakan sekam padi sebagai biosorben.

2.2 Tempurung Kelapa

Tempurung kelapa adalah biomassa lignoselulosa yang mudah diperoleh dari pertanian dan memiliki biaya rendah, struktur padat, kadar abu rendah, dan kekuatan tinggi. Biomassa/biomaterial ini terdiri dari beberapa gugus kimia atau fungsional seperti asetamido, amino, amida, sulfhidril, sulfat, dan karboksil, hidroksil, dll yang dapat menarik dan menyerap ion logam dari larutan.³ Acheampong et al, (2014) melaporkan sifat fisik sekam padi seperti luas permukaan $0,4\text{ m}^2/\text{g}$, densitas curah $1,35\text{ g/cm}^3$, porositas 55% dan volume spesifik $0,90\text{ cm}^3/\text{g}$.

Tabel 1. Adsorpsi Tembaga (Cu) Menggunakan Sekam Padi sebagai Adsorben

Adsorben	Konsentrasi Logam (mg/L)	pH Optimum	Model	Waktu Kontak (min)	Massa Adsorben (g/L)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Efisiensi Penyerapan (%)	Referensi
Sekam padi	500	9	Langmuir	240	1	-	99,2	[12]
Sekam padi modifikasi NaOH & HCl	5	6	Langmuir	30	0,2	8,89	98	[9]
Sekam padi modifikasi Na ₂ CO ₃	10	6	-	60	10	4,8	97	[10]
Abu sekam padi	400	6,2	-	180	1	20,12	99,52	[13]
Karbon aktif sekam padi	64	5	Langmuir	1440	0,4	9,57	-	[14]

Bahan kimia yang digunakan untuk modifikasi sekam padi dalam meningkatkan kapasitas adsorpsi antara lain basa natrium hidroksida dan asam tanat. Perlakuan basa dalam biosorben dapat menghilangkan komponen seperti lignin dan hemiselulosa juga memberikan kelarutan selulosa yang lebih besar karena mencegah pembentukan ikatan intramolekul.³ Neto et al (2013) melaporkan tempurung kelapa yang diberi perlakuan alkali dengan penambahan natrium hidroksida

dibandingkan dengan tempurung kelapa tanpa perlakuan alkali memiliki efisiensi adsorpsi yang lebih tinggi. Modifikasi tempurung kelapa menggunakan asam tanat dengan perlakuan alkali meningkatkan efisiensi penyerapan dari 79,95% untuk tempurung kelapa tanpa modifikasi menjadi 92,3% dengan pH optimum 5,5. Tabel 2. Menyajikan data adsorpsi tembaga (Cu) menggunakan tempurung kelapa sebagai biosorben.³

Tabel 2. Adsorpsi Tembaga (Cu) Menggunakan Tempurung Kelapa sebagai Adsorben

Adsorben	Konsentrasi Logam (mg/L)	pH Optimum	Model	Waktu Kontak (min)	Massa Adsorben (g/L)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Efisiensi Penyerapan (%)	Referensi
Tempurung kelapa	10	7	-	420	20	-	80	[2]
Tempurung kelapa modifikasi C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆	40	5,5	Langmuir	180	50	18,46	92,3	[3]
Karbon aktif tempurung kelapa modifikasi NaOH	5	5	-	60	1	-	90	[15]
Karbon aktif tempurung kelapa modifikasi HNO ₃	5	5	-	60	1	-	90	[15]
Karbon aktif tempurung kelapa modifikasi KMnO ₄	5	5	-	60	1	-	90	[15]
Karbon aktif tempurung kelapa modifikasi FeSO ₄	5	7	-	60	6	-	60	[15]

2.3 Kulit Jagung

Kulit jagung adalah biosorben yang efektif dan murah untuk pemurnian air. Kandungan kulit jagung terdiri dari selulosa 36,81%, abu 6,04%, lignin 15,7%, dan hemiselulosa 27,01%. Bahan kimia yang digunakan untuk modifikasi kulit jagung dalam meningkatkan kapasitas adsorpsi antara lain asam tanat, asam metanoat, dan fenol. Edbert et al 2017 melaporkan kulit jagung tanpa modifikasi memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 9,65 mg/g dengan pH optimum 5, adanya

modifikasi dengan asam tanat yang dilakukan oleh Gashemi et al 2017 menunjukkan adanya peningkatan kapasitas adsorpsi menjadi 18,5 dengan pH optimum 6.^{16,6} Duru et al 2019 melaporkan modifikasi kulit jagung menggunakan fenol, asam tanat, dan asam metanoat meningkatkan efisiensi penyerapan dari 74% untuk kulit jagung tanpa modifikasi menjadi 75%, 87% dan 92% masing-masing dengan waktu optimum 20-25 menit.¹⁷ Tabel 3. Menyajikan data adsorpsi tembaga (Cu) menggunakan kulit jagung sebagai biosorben.

Tabel 3. Adsorpsi Tembaga (Cu) Menggunakan Kulit Jagung sebagai Adsorben

Adsorben	Konsentrasi Logam (mg/L)	pH Optimum	Model	Waktu Kontak (min)	Massa Adsorben (g/L)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Efisiensi Penyerapan (%)	Referensi
Kulit jagung	50	5	-	45	0,2	9,65	-	[16]
Kulit jagung modifikasi $C_{76}H_{52}O_{46}$	10	6	Langmuir	90	1	18,5	74	[6]
Kulit Jagung	100	5,5	-	20-25	0,2	-	74	[17]
Kulit jagung modifikasi $C_{76}H_{52}O_{46}$	100	5,5	-	20-25	0,2	-	87	[17]
Kulit jagung modifikasi CH_2O_2	100	5,5	-	20-25	0,2	-	75	[17]
Kulit jagung modifikasi C_6H_6O	100	5,5	-	20-25	0,2	-	92	[17]

III. Kesimpulan

Limbah pertanian merupakan salah satu limbah yang potensial untuk dijadikan biosorben dalam proses adsorpsi karena harganya yang murah, ketersediannya yang melimpah dan terkadang juga dapat mencemari lingkungan. Biosorben dari limbah pertanian memiliki luas permukaan dan daya adsorpsi yang baik dalam penyerapan logam tembaga (Cu). Proses modifikasi pada biosorben limbah pertanian menjadi salah satu proses yang berpengaruh pada morfologi adsorben dan meningkatkan kemampuan adsorpsi. Modifikasi secara fisika maupun kimia dengan proses termal ataupun penambahan senyawa asam dan basa dapat meningkatkan efisiensi penyerapan dalam beberapa adsorben yang berasal dari limbah pertanian.

Referensi

- Fu F, Wang Q. (2011, Jan.). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review." *J Environ Manage.* 92, pp.407-418.
- Acheampong MA, Pereira JPC, Meulepas RJW, Lens PNL. (2012, Feb). "Kinetics modelling of Cu(II) biosorption on to coconut shell and Moringa oleifera seeds from tropical regions." *Environ Technol.* 33(4), pp.409-417.
- De Oliveira Sousa Neto V, Melo DQ, De Oliveira TC, et al. (2014, Mar). "Evaluation of new chemically modified coconut shell adsorbents with tannic acid for Cu (II) removal from wastewater." *J Appl Polym Sci.* pp.1-11.
- Renu Bisht, Agarwal M, Singh K. (2016). "Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review." *J Water Reuse Desalin.* pp.1-33.
- Rahim ARA, Iswarya, Johari K, Shehzad N, Saman N, Mat H. (2021, Jan). "Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions." *Environ Eng Res.* 26(4), pp.1-9.
- Ghasemi SM, Mohseni-Bandpei A, Ghaderpoori M, et al. (2017). "Application of modified maize hull for removal of cu(II)ions from aqueous solutions." *Environ Prot Eng.* 43(4), pp.93-103.
- H, Zhang L, Zhang B, Wu G, Du D. (2011, Jan). "Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk." *Int J Eng Res Appl.* 2(2), pp.855-863.
- Elhafez SEA, Hamad HA, Zaatout AA, Malash GF. (Jan, 2017). "Management of agricultural waste for removal of heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection, and techno-economic analysis." *Environ Sci Pollut Res.* pp. 1-19.
- Li WC, Law FY, Chan YHM. (2015, Jul). "Biosorption studies on copper (II) and cadmium (II) using pretreated rice straw and rice husk." *Environ Sci Pollut Res.* pp.1-13.
- Acharya J, Kumar U, Meikap BC. (2015, Apr). "Thermodynamic spectral and kinetic analysis of the removal of Cu(II) from aqueous solution by sodium carbonate treated rice husk." *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng.* pp.1-9.
- Jaman H, Chakraborty D, Saha P. (2009, Aug). "A study of the thermodynamics and kinetics of copper adsorption using chemically modified rice husk." *Clean - Soil, Air, Water.* 37(9), pp.704-711.
- Sadeek SA, Negm NA, Hefni HHH, Abdel Wahab MM. (2015, Aug). "Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures." *Int J Biol Macromol.* 81, pp.400-409.

13. Wang LH, Lin CI, Wu FC. (2010, Jan). "Kinetic study of adsorption of copper (II) ion from aqueous solution using rice hull ash." *J Taiwan Inst Chem Eng.* 41, pp.599-605.
14. Zhang J, Fu H, Lv X, Tang J, Xu X. (2011, Sep). "Removal of Cu(II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process." *Biomass and Bioenergy.* 35, pp.464-472.
15. Deng Z, Sun S, Li H, et al. (2021, Feb). "Modification of coconut shell-based activated carbon and purification of wastewater." *Adv Compos Hybrid Mater.* 4, pp.65-73.
16. Duru C, Duru IA, Chidi Edbert D, Akunna DI. (2017), "Adsorption Capacity of Maize Biomass Parts in the Remediation of Cu²⁺ Ion Polluted Water." *World News Nat Sci.* 12, pp.51-62.
17. Duru CE, Duru IA, Ogbonna CE, Enedoh MC, Emele P. (2019, Aug). "Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solution onto Natural and Pretreated Maize Husk: Adsorption Efficiency and Kinetic Studies." *J Chem Soc Niger.* 44(5), pp.798-803.