

REVIEW

METODA ADSORPSI PADA PENYERAPAN ION LOGAM DAN ZAT WARNA DALAM LIMBAH CAIR

Adsorption Methods for Metal Ion Adsorption and Dyes in Liquid Waste

Linda Hevira^{a*}, Rahmiana Zein^b, Putri Ramadhani^b

^a Universitas Mohammad Natsir. Jl. Tan Malaka Bukit Canggih. Bukittinggi.
Sumatera Barat.

^b Kimia Analisa Lingkungan, Universitas Andalas. Kampus Limau Manis. Padang. Sumatera Barat.

Keperluan Korespondensi, email: lindahevira@gmail.com

ABSTRAK

Pertumbuhan industri dan kebutuhan penduduk telah menyumbang limbah yang masuk ke lingkungan. Salah satunya adalah limbah yang mencemari perairan yang dapat membahayakan kesehatan manusia dan makhluk hidup lainnya. Sejumlah studi telah dilakukan untuk menghilangkan ion logam dan zat warna dari perairan. Metoda adsorpsi merupakan suatu metoda yang paling banyak digunakan dengan memanfaatkan sumber daya alam yang masih melimpah, atau menggunakan limbah pertanian, peternakan dan perikanan yang sering terbuang bahkan melakukan aktivasi atau modifikasi untuk memperbanyak porositas dan memluas bidang permukaan bahan penyerap. Dalam review ini dirangkum metoda adsorpsi dan hasil yang didapatkan peneliti dengan berbagai bahan penyerap yang sebagian besar dilakukan dalam lima tahun terakhir. Ulasan ini penting untuk memberikan masukan dalam mencari alternatif bahan penyerap lain atau menghilangkan bahan pencemar berbahaya lainnya yang merusak lingkungan dan kehidupan manusia.

Kata Kunci: adsorpsi, limbah cair, logam berat, zat warna, aktivasi, modifikasi.

ABSTRACT

Industrial growth and population needs have contributed to the waste entering the environment. One of them is wastewaters that endanger the health of humans and other living. A number of studies have been carried out to remove metal ions and dyes from the waters. The adsorption method is the most widely used method by utilizing abundant natural resources, or using agricultural waste, livestock and fisheries that are often wasted, and activating or modifying the surface area of absorbent material to increase its porosity and expand it. This review summarized the adsorption method and the results obtained by researchers with various absorbent materials mostly carried out in the last five years. This review is important to provide input in finding alternative absorbent materials or removing other harmful pollutants that damage the environment and human life.

Keywords: adsorption, liquid waste, heavy metals, dyestuffs, activation, modification.

1. Pendahuluan

Dengan bertambahnya pertumbuhan penduduk dan perkembangan industri

menyebabkan banyaknya limbah yang masuk ke badan air. Baik itu limbah domestik maupun limbah industri. Masalah polusi menjadi hal yang harus diperhatikan. Salah

satu limbah yang mencemari air adalah zat warna sintetik dan ion logam.

Pewarna sintesis berasal dari berbagai industri seperti kulit, tekstil, percetakan kertas, makanan, farmasi, dan kosmetik. Zat warna sintetik dapat membahayakan para pekerja industri yang tidak mengutamakan keselamatan dan juga limbah yang terbuang dapat masuk ke badan air bahkan terminum oleh manusia. Zat warna berbahaya yang merupakan limbah dari industri tersebut merupakan molekul kompleks, bersifat stabil dan sulit terurai. Bahaya yang paling umum dari zat warna tersebut adalah masalah pernapasan karena menghirup partikel pewarna yang mengganggu pernapasan, mata berair, bersin dan gejala asma seperti batuk dan mengi (Hassaan and Nembr, 2017). Disamping itu senyawa azo yang banyak ditemukan dalam zat pewarna mempunyai struktur yang rumit dan stabil, menimbulkan kesulitan yang lebih besar dalam degradasi limbah tekstil. Toksisitas air limbah yang dihasilkan oleh industri tekstil dan industri cat dan lainnya merupakan tantangan utama bagi pemerhati ekologis (Holkar *et al.*, 2016).

2. Zat Warna Sintetik dan Bahayanya

Secara umum, zat warna terbagi atas dua jenis, yaitu pewarna alami dan pewarna sintetik. Zat warna alami berasal dari tumbuhan, hewan dan mineral tertentu yang aman jika dikonsumsi. Sedangkan zat warna sintetik adalah zat warna yang berasal dari zat kimia yang sebagian besar tidak dapat digunakan sebagai pewarna makanan karena

dapat menyebabkan gangguan kesehatan terutama hati.

Zat warna adalah senyawa organik berwarna yang mempunyai gugus fungsi kromofor seperti (NR_2 , NHR , NH_2 , COOH dan OH) dan auksokrom seperti (N_2 , NO dan NO_2) (Kausar *et al.*, 2018). Sebagian besar industri tekstil menggunakan pewarna dan pigmen untuk mewarnai produk mereka. Kromofor bertanggung jawab dalam menghasilkan warna, dan auksokrom melengkapi kromofor yang membuat molekul larut dalam air dan memberikan afinitas dengan serat kain.

Sebagian besar pewarna sintetik dan produk degradasinya memiliki dampak lingkungan yang besar terutama pada lingkungan perairan karena penggunaannya yang meluas namun dengan tingkat pengolahan limbah yang rendah. Pewarna sintetik masuk ke dalam air limbah merupakan campuran yang lebih stabil dan lebih sulit untuk terurai karena struktur kimia kompleks yang terbentuk. Penghilangan zat warna sintetik dianggap sulit karena struktur yang kompleks dan sebagian besar pewarna mengandung cincin aromatik yang membuatnya menjadi mutagenik dan karsinogenik.

Zat warna juga dapat diklasifikasikan berdasarkan sifat kimia (Yagub *et al.*, 2014) dan kelarutannya: pewarna yang larut meliputi asam, mordant, kompleks logam, pewarna langsung, dasar dan reaktif; sedangkan pewarna yang tidak larut seperti

azoik, pewarna belerang, vat dan dispersi.

digunakan dan menyumbang 65-70% dari total zat warna yang dihasilkan. Di samping itu pewarna azo memiliki banyak keuntungan, seperti mudah diidentifikasi dan memiliki sifat yang khas, misalnya seperti kuat, tahan lama dan hemat biaya (Azha *et al.*, 2018).

Klasifikasi zat warna berdasarkan penggunaannya (Taylor *et al.*, 2011), (Gupta and Suhas, 2009) seperti :

1. *Pewarna Asam*: digunakan untuk nilon, wol, sutra, akrilik yang dimodifikasi, kertas, kulit, percetakan ink-jet, makanan, dan kosmetik.
2. *Pewarna kation (Basa)*: digunakan untuk kertas, polyacrylonitrile, nilon yang dimodifikasi, poliester yang dimodifikasi, kation polyethylene terephthalate yang dapat dicelup.
3. *Pewarna Dispersi*: digunakan terutama pada polyester dan juga pada nilon, selulosa, selulosa asetat, dan serat akrilik.
4. *Pewarna langsung*: digunakan dalam pewarnaan kapas, rayon, kertas, kulit, dan juga nilon.
5. *Pewarna reaktif*: umumnya digunakan untuk kapas dan selulosa lainnya, tetapi juga digunakan untuk sebagian kecil wol dan nilon.
6. *Solvent zat warna*: digunakan untuk plastik, bensin, pelumas, minyak, dan lilin.
7. *Sulfur Pewarna*: digunakan untuk kapas dan rayon dan memiliki penggunaan terbatas dengan serat poliamida, sutra, kulit, kertas, dan kayu.

Pewarna azo adalah yang paling banyak

8. *Pewarna Ppn*: digunakan untuk kapas terutama untuk serat selulosa, rayon dan wol.

9. Selain itu, ada beberapa kelas lain juga seperti kelompok azo yang digunakan untuk kapas dan bahan selulosa lainnya; pyrazoles, coumarin dan naphthalimides digunakan untuk sabun dan deterjen, serat, minyak, cat, dan plastik.

Zat warna dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan atau minuman yang mengandung pewarna berbahaya, atau terhirup melalui pernafasan, atau terkena langsung pada mata dan kulit.

Amina karsinogenik juga dihasilkan dari pewarna azo oleh bakteri kulit manusia secara *in vitro*. Pewarna azo seperti *Methyl Red* dan *Orange II* dibelah oleh mikrobiota kulit manusia dan menunjukkan aktivitas azo reduktase. Fakta-fakta ini penting diwaspadai oleh para pengguna tinta tato pada tubuh, tekstil, dan pemakaian kosmetik pada kulit.

Keberadaan zat warna dalam perairan walaupun dalam jumlah sedikit akan sangat berbahaya bagi kesehatan manusia seperti disfungsi ginjal, mengganggu sistem reproduksi, hati, otak dan sistem saraf pusat serta pemicu kanker (Sharma, Dalai and Vyas, 2017). Efek akut dan kronis pada organisme, tergantung pada waktu paparan dan konsentrasi pewarna Azo. 1,4-diamino benzene adalah amina aromatik yang merupakan induknya pewarna azo yang dapat menyebabkan iritasi kulit, dermatitis, kebutaan permanen, muntah gastritis, hipertensi, vertigo, edema pada wajah, leher,

faring, lidah dan laring serta gangguan pernapasan (Hassaan, Nemr and Hassaan, 2017).

Tabel 1. Beberapa zat warna azo dan bahayanya bagi kesehatan (Chung, 2016):

No	Zat warna	Digunakan pada	Gejala yang terjadi
1	4-Aminoazobenzene (Aniline Yellow)	Tinta printer, insektisida, lak, pernis, lilin, resin stirena	Tumor hati, tumor kulit, kanker hati
2	o-Aminoazotoluene (C.I. Solvent Yellow 3)	Pewarna parafin	tumor di kandung kemih, kantung empedu, paru-paru, dan hati
3	Methyl Yellow (Butter Yellow)	Pada pewarna bahan makanan dan minuman	Pemicu kanker
4	Sudan Azo (Sudan I, Sudan II, Sudan III, Sudan IV)	untuk mewarnai lilin, pelarut, kadang ditemukan untuk mewarnai bubuk kari, bubuk cabai, saus cabai formulasi asap berwarna oranye	karsinogen
5	Para Red	Pewarna pakaian, kadang dalam pewarna makanan	Beracun dan karsinogen

Disamping itu limbah yang dihasilkan selama proses dan operasinya, mengandung kontaminan anorganik dan organik yang berbahaya bagi ekosistem dan keanekaragaman hayati yang berdampak pada lingkungan (Lavanya *et al.*, 2014). Zat warna dapat mengganggu pertumbuhan tanaman air karena mengurangi transmisi sinar matahari dan meningkatkan toksisitas di air yang berbahaya bagi kehidupan akuatik.

3. Ion logam berat dan bahayanya

Logam berat dapat masuk ke lingkungan melalui kegiatan pertambangan minyak, batubara, pembangkit tenaga listrik, pestisida, keramik, peleburan logam, pabrik pupuk dan kegiatan-kegiatan industri lainnya. Limbah industri sangat potensial sebagai penyebab terjadinya pencemaran air karena mengandung limbah B3, yaitu bahan berbahaya dan beracun. Pencemaran logam berat bisa masuk lewat udara, tanah dan air. Dari udara, pencemaran logam dihasilkan

dari pembuangan asap kendaraan bermotor dan asap cerobong industri, dan dari tanah berupa penambangan logam dan sisa bilasan limbah industri (Widaningrum, Miskiyah and Suismono, 2007).

Keberadaan logam berat dalam perairan bersifat toksik, sekalipun dalam konsentrasi rendah. Tanpa disadari ion logam berat tersebut dapat terakumulasi dalam tubuh manusia, karena mengkonsumsi air dan makanan seperti padi, sayuran, ikan dan kerang yang tercemar logam berat, sehingga dapat menyebabkan gangguan metabolisme, gangguan syaraf dan penurunan kecerdasan, serta penyebab terjadinya kanker bahkan kematian (Yahaya and Don, 2014).

Pengolahan Air Limbah Industri

Ada banyak jenis air limbah industri berdasarkan kontaminannya. Masing-masing sektor menghasilkan kombinasi polutannya sendiri.

Tabel 2. Batas cemaran logam pada pangan menurut Standar Nasional Indonesia (SNI, 2009)

No.	Logam	Bahaya	Batas toleran konsumsi perminggu
1	As	sirosis hati, radang syaraf, kanker kulit	0,015 mg/kg bb
2	Cd	pencernaan, paru-paru, ginjal	0,007 mg/kg bb
3	Hg	paru-paru, otak, ginjal	0,005 mg/kg bb
4	Pb	saraf, otak, ginjal, reproduksi	0,025 mg/kg bb
5	Sn	iritasi saluran pencernaan, kelemahan otot, pembengkakan usus hingga kematian	14 mg/kg bb

Tabel 3. Macam Industri beserta limbah dan akibat yang ditimbulkan

No.	Industri	Limbah	Akibat yang ditimbulkan
1	Industri logam dan penyepuhan	Cr, Ni, Zn, Cd, Sn, Fe, Ti, Pb, Cu, Hg dll	Mencemari tanah dan air, kemudian diserap oleh tumbuhan atau hewan air, dan termakan oleh manusia.
2	Industri percetakan, cat dan tekstil	Pewarna, logam Cr dll	Mencemari tanah dan menghalangi penetrasi cahaya matahari, air yang tercemar dapat membahayakan kesehatan manusia.
3	Industri pulp dan kertas	clorin, dioksin, padatan tersuspensi	Mencemari air dan tanah, dan jika terhirup dapat membahayakan kesehatan manusia.
4	Industri petrokimia	fenol, minyak	Mencemari air dan tanah, menghalangi sinar matahari ke air, genangan minyak dapat menghalangi oksigen masuk ke dalam air.
5	Industri minuman dan makanan	padatan tersuspensi dan bahan organik	Menghasilkan bau, polusi air dan tanah.
6	Industri obat dan kosmetik.	senyawa organik, bahan kimia, pewarna, padatan tersuspensi dll	Mencemari air dan tanah, diserap oleh tumbuhan dan hewan air, dan manusia.
7	Industri pertanian dan pupuk	pestisida, herbisida	Mencemari, air, tanah dan udara, membahayakan tumbuhan, hewan dan manusia
8	Industri perhotelan, rumah sakit dan limbah domestik	Sabun, detergen, minyak, sampah organik.	Mencemari air, tanah dan udara, membahayakan tumbuhan, hewan dan manusia.

Pengolahan air limbah industri dirancang khusus untuk jenis limbah yang diproduksi. Limbah organik hanya dapat dihilangkan dengan perlakuan khusus yang diikuti oleh pengolahan biologis. Secara umum pengolahan air limbah industri terdiri dari langkah-langkah seperti berikut:

a) *Pretreatment*, air limbah sebelum dibuang ke sistem pembuangan kotoran atau bahkan ke sistem pembuangan limbah

industri terpusat yang melakukan ekualisasi,

b) *Penetralan*, tahap primer dimana air limbah diarahkan untuk menghilangkan polutan berupa padatan tersuspensi dihilangkan baik secara fisik atau kimia dengan teknik pemisahan dan ditangani sebagai padatan terkonsentrasi; kemudian tahap sekunder biasanya melibatkan mikroorganisme terutama bakteri yang

menstabilkan komponen limbah. Selanjutnya secara fisika-kimia atau tahap tersier seperti: adsorpsi, pertukaran ion, oksidasi kimia, dan pemisahan membran. Perlakuan demikian digunakan untuk menghilangkan polutan yang tidak mudah dihilangkan dengan metode biologis.

c) *Pengolahan dan pembuangan lumpur*, sedimentasi adalah bentuk dasar tahap primer yang digunakan di sebagian besar pengolahan air limbah kota atau industri.

Degradasi zat warna tergantung pada beberapa parameter seperti pH, konsentrasi katalis, konsentrasi substrat dan kehadiran akseptor. Pada reaksi fotokatalitik menggunakan ZnO/sinar matahari lebih baik daripada reaksi ZnO/UV. Keuntungan lain selain memanfaatkan sinar matahari, adalah tidak adanya produksi lumpur dan pengurangan COD yang cukup besar. Namun, kelemahan utama dari proses ini adalah adanya penetrasi, pengotoran katalis, dan masalah pemisahan dari cairan yang diolah.

Fotokatalisis dengan TiO₂-UV (Azkia Alma Ayesha, Akmal Mukhtar, 2015) dapat digunakan untuk menurunkan kandungan limbah zat warna dalam air. Degradasi larutan metanil yellow dilakukan secara fotokatalitik dengan menambahkan TiO₂ sebagai katalis dan HNO₃ sebagai oksidator. Dari hasil penelitian ini menunjukkan bahwa *metanil yellow* 10 ppm terdegradasi 30,755 % setelah 120 menit radiasi, sedangkan penambahan 0,008 g TiO₂ pada konsentrasi

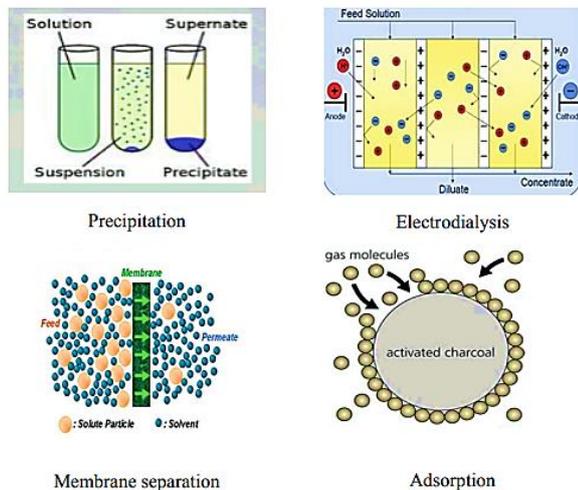
yang sama dapat mendegradasi 54,689 % dengan lama penyinaran 45 menit.

Sonolysis yaitu, penggunaan gelombang ultrasonik untuk penghilangan warna dan degradasi zat warna. Prosesnya tergantung pada kekuatan ultrasound dan volume total larutan, dan penurunan laju reaksi diamati setelah mengganti fase gas dalam reaktor dari udara ke argon.

4. Metode Adsorpsi pada penyerapan ion logam dan zat warna

Pada awalnya pemilihan zat pewarna dalam industri dan aplikasinya belum begitu dipertimbangkan, namun sehubungan dengan dampaknya terhadap lingkungan dan kesehatan manusia maka banyak peneliti mulai memperhatikan limbah dari zat pewarna tersebut. Metode yang paling sering digunakan untuk menghilangkan zat warna adalah oksidasi biologis dan presipitasi kimia, serta koagulasi (Fosso-Kankeu *et al.*, 2017) dan flokulasi (T, Srimurali and K, 2014) untuk ion logam. Dalam dua dekade terakhir banyak penelitian tentang pengolahan zat warna baik secara fisika dan kimia (Karimifard and Alavi Moghaddam, 2018). Di antaranya seperti oksidasi ozon (Lambert *et al.*, 2013), (Chollom, 2014), (Zhu *et al.*, 2015), elektrokoagulasi (Karthik *et al.*, 2014), (Ong *et al.*, 2011), teknologi biokatalitik (Zhu, Chen and Wei, 2018), oksidasi elektrokimia (Zhu, Chen and Wei, 2018), degradasi fotokatalitik (Li *et al.*, 2015), (Forgacs, Cserhádi and Oros, 2004) teknologi pemisahan membran reverse osmosis

(Ariyanti and Widiassa, 2011) dan adsorpsi (Mo *et al.*, 2018).



Gambar 1. Beberapa metoda untuk menghilangkan ion logam (Raouf MS and Raheim ARM, 2017)

Adapun penyerapan ion logam dan zat warna menggunakan material penyerap dapat diklasifikasikan dalam dua hal:

1. Berdasarkan ketersediaannya yaitu:

(a). Bahan alam seperti kayu, gambut, batu bara, lignit dan lain-lain.

(b). Industri Pertanian, Peternakan (Sa'adah, Hastuti and Prasetya, 2013), Perikanan (Annaduzzaman, 2015) atau produk sampingannya seperti lumpur, abu terbang (Nguyen *et al.*, 2017), limbah domestik dan lain-lain.

(c) Produk yang disintesis.

2. Berdasarkan pada sifatnya yaitu: (a) Anorganik dan (b) Organik.

4.1. Adsorpsi menggunakan Bahan Alam

Tanah Liat

Tanah liat atau *clay* telah dikenal dan digunakan oleh manusia sejak zaman dahulu. Tanah liat telah terlibat dalam

sintesis prebiotik biomolekul, dan asal usul kehidupan di bumi. Di antara bahan alami, tanah liat tersedia cukup melimpah dan memiliki penyerapan yang baik. Ada berbagai jenis tanah liat seperti tanah liat bola, bentonit, commonclay, sepiolite, tanah liat api, attapulgit, varietas montmorillonite dan kaolin.

Studi menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi tanah liat adalah karena muatan negatif mineral silikat yang dinetralisasi oleh adsorpsi kation yang bermuatan positif seperti pewarna kationik, logam berat dan lain-lain. Disamping tanah liat digunakan untuk membuat berbagai jenis keramik, seperti porselen, batu bata, ubin, dan peralatan sanitasi serta komponen penting dari plastik, cat, kertas, karet, dan kosmetik, tanah liat tidak berpolusi dan dapat digunakan sebagai agen penghilang polusi (Bergaya and Lagaly, 2013) sebagai berikut:

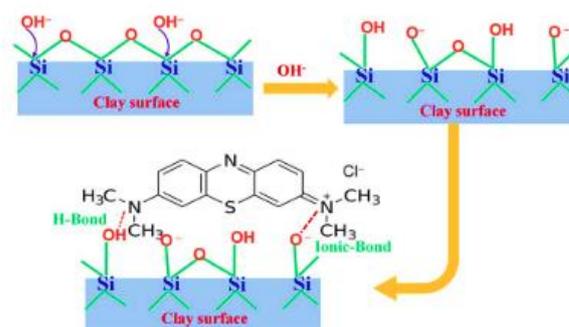
a. Tanah liat alami (Öztürk and Malkoc, 2014) digunakan untuk menghilangkan *Basic Yellow 2* (BY2) dari larutan air dalam sistem batch dan didapatkan kapasitas penyerapan monolayer maksimum ditemukan 833,33 mg/g pada 25 °C (pada suhu kamar).

b. Tanah liat mentah Tunisia (Chaari, Moussi and Jamoussi, 2015) yang dikumpulkan dari tambang Tamra terdiri dari dua spesies mineral tanah liat (kaolinit dan halloysite) telah menunjukkan efisiensi untuk menghilangkan pewarna azo *Direct Orange 34* (DO34) dari larutan berair. Ditemukan bahwa laju adsorpsi berkurang dengan meningkatnya suhu dan prosesnya adalah

eksoterm. Kinetika adsorpsinya mengikuti persamaan pseudo-second-order.

c. Penghilangan *Crystal violet* (Hamza *et al.*, 2018) dari larutan berair juga dilakukan oleh Hamza *et al* menggunakan tanah liat mentah Tunisia Smectite. Studi batch dilakukan untuk menyelidiki pengaruh faktor-faktor eksperimental seperti waktu kontak (0–60 menit), pH (2,5–11), dosis adsorben (0,05-0,3 g / L), dan konsentrasi pewarna awal (12,5- 100 mg / L) pada adsorpsi Sono dari zat warna *Crystal violet*.

d. Penyerapan zat warna kationik metilen biru (MB) pada permukaan tanah liat kaolinit juga pernah dilakukan (Mukherjee *et al.*, 2015). Hasilnya menunjukkan bahwa Isoterm adsorpsi MB tanpa adanya elektrolit mengikuti model Langmuir, sedangkan dengan keberadaan elektrolit mengikuti model Freundlich. Pada konsentrasi zat warna yang konstan penyerapan zat warna meningkat secara linear seiring dengan meningkatnya kekuatan ion larutan elektrolit. Di antara empat elektrolit (NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ dan Na₂HPO₄) yang dipelajari, ternyata Na₂HPO₄ memiliki peningkatan penyerapan tertinggi. Studi ini menunjukkan bahwa kapasitas penyerapan tanah liat kaolinit dapat ditingkatkan secara signifikan dengan penggunaan elektrolit, yang sangat berguna untuk pengolahan air limbah yang terkontaminasi zat warna.



Gambar 2. Interaksi molekul tanah liat dan zat warna metilen biru dalam pH basa.

e. Foorginezhad dan Zerafat mencampur berbagai proporsi tanah liat, zeolit dan polietilen glikol untuk mikrofiltrasi metilen biru, kristal violet dan metil orange dari larutan berair. Hasilnya didapatkan penghilangan 95,55% kristal violet, 90,23% penghilangan metilen biru, dan kurang dari 10% penghilangan metil orange (Foorginezhad and Zerafat, 2017).

f. Komposit polianilin-bentonit (Bent -APTES - PANI) (Meng *et al.*, 2017), sebagai adsorben baru berhasil disintesis dengan metode polimerisasi oksidatif menggunakan amonium persulfat sebagai oksidan. Muatan positif pada permukaan adsorben dihasilkan dengan menggunakan bentonit teraktivasi amino (Bent - APTES) yang dicangkokkan dengan polianilin yang diolah dengan asam sitrat. Adsorpsi diaplikasikan untuk menghilangkan *metanil yellow* (MY) dari larutan air. Proses adsorpsi hampir tidak dipengaruhi oleh pH, karena ada banyak gugus amino ($-NR_3^+$) pada permukaan adsorben. Dan kapasitas adsorpsi maksimum dari Bent - APTES - PANI adalah 444,44 mg/g, yang lebih baik daripada bahan lainnya.

Zeolit

Zeolit adalah adsorben mikropori penting yang ditemukan secara alami dan sintetis. Zeolit merupakan aluminosilikat dengan rasio Si/Al antara 1 dan tak terbatas. Ada 40 zeolit alami dan lebih dari 100 zeolit sintetis. Mereka juga dianggap sebagai adsorben selektif. Zeolit umumnya digunakan dalam pembuatan deterjen, resin penukar ion, aplikasi katalitik dalam industri perminyakan (Pandiangan *et al.*, 2017)] contohnya pembuatan zeolit dari sekam padi dan logam aluminium sebagai katalis untuk transesterifikasi minyak sawit, juga dipakai dalam proses pemisahan sebagai adsorben untuk air (Shen, Zhao and Shao, 2014), karbon dioksida, dan hidrogen sulfida.

Zeolit dapat diaplikasikan sebagai suatu penukar kation (Atikah, 2017) karena zeolit mengandung berbagai unsur logam yang dapat dipertukarkan dengan logam lain yang diinginkan. Zeolit memiliki struktur tiga dimensi dan mempunyai pori-pori atau ruang-ruang yang dapat diisi oleh kation lain ataupun molekul air. Karakter struktur kisi kristal berongga dalam zeolit berfungsi mengikat molekul air dan ion-ion logam. Ion-ion logam dan molekul air tersebut bebas bergerak dalam kerangka zeolit menyebabkan zeolit dapat digunakan untuk pertukaran ion tanpa mengalami perubahan dalam struktur kristal zeolit.

Wiyantoko dkk 2017 mempelajari pengaruh aktivasi (Wiyantoko, Andri and Anggarini, 2017) fisika pada mineral zeolit

alam dan lempung alam melalui proses hidrotermal untuk mengetahui kemampuan adsorpsinya terhadap zat warna metilen biru. Hasilnya didapatkan zeolit alam dan lempung alam memiliki kapasitas adsorpsi masing-masing 71,49 mg/g dan 28,25 mg/g, sedangkan zeolit teraktivasi dan lempung teraktivasi masing-masing adalah 75,77 mg/g dan 69,78 mg/g.

4.2. Adsorpsi menggunakan Limbah Pertanian

Ada dua jenis penyerapan yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Adsorpsi Fisika yaitu terjadinya tarik menarik antara permukaan padat dan molekul yang teradsorpsi fisik di alam. Secara umum, dalam adsorpsi fisik kekuatan menarik antara molekul teradsorpsi dan permukaan padat adalah gaya van der Waals dan menghasilkan adsorpsi reversibel. Sedangkan adsorpsi kimia terjadinya daya tarik menarik karena ikatan kimia, sehingga sulit untuk dihilangkan dari permukaan padat.

Pertukaran ion pada dasarnya adalah proses kimia reversibel dimana ion dari larutan ditukar dengan ion bermuatan sama yang melekat pada partikel padat bergerak. Pertukaran ion ini telah banyak digunakan untuk menghilangkan warna. Sejauh ini aplikasi ion terbesar ialah penghilangan kalsium, magnesium, dan kation polivalen lainnya dalam pertukaran natrium. Korelasi antara struktur, mobilitas dan tingkat ikatan silang dari sorben sangat menentukan. Mekanisme serapan berkorelasi dengan

struktur polimer. Salah satu karakteristik yang paling penting dari suatu adsorben adalah jumlah adsorbat yang dapat menumpuk yang dihitung dari isotherm adsorpsi.

Kulit dan biji dari hasil pertanian setelah buahnya dimanfaatkan oleh industri makanan, sering dibuang begitu saja. Dalam dua dekade terakhir penggunaan limbah pertanian sering diteliti tentang fungsinya yang dapat digunakan sebagai penyerap zat warna dan logam berbahaya dalam perairan. Disamping ketersediaannya yang melimpah, biayanya murah serta distribusinya yang luas, limbah hasil pertanian juga dapat mengurangi sampah padat yang mengganggu nilai estetika. Penggunaan limbah industri pertanian sebagai penyerap disebabkan oleh keberadaan gugus fungsi yang terkandung didalamnya yang dapat berikatan dengan zat warna ataupun logam berat.

Cangkang Buah Ketapang

Ketapang adalah tanaman yang banyak tumbuh di tepi pantai. Pohon yang rindang mirip pagoda ini, merupakan tumbuhan yang serbaguna mulai dari akar, batang, buah dan daunnya. Daunnya banyak digunakan dalam bidang obat-obatan, seperti antidiare, antidiabetes dan antioksidan (Mohale *et al.*, 2009) Bijinya berasa kacang almond dan dapat dijadikan tepung untuk pembuatan mie atau roti. Sedangkan cangkangnya yang keras seperti kulit kelapa jarang dimanfaatkan. Cangkang buah ketapang dapat dimanfaatkan sebagai

penyerap logam Pb (II), Cu (II) dan Cd (II) dari perairan dengan kapasitas penyerapan masing-masing 12,67 mg/g, 5,44 mg/g dan 16,4625 mg/g (Hevira, Munaf and Zein, 2015). Penyerapan logam (Enemose, Osakwe and Horsfall Jr., 2013) Al (III) dan Cr (VI) juga pernah dilakukan menggunakan daun ketapang dengan kapasitas penyerapan 1,12 mg/g dan 2,67 mg/g. Selain daunnya bisa dijadikan sebagai penjernih air ikan cupang, daun ketapang juga bisa dijadikan pewarna alami untuk mewarnai kain nilon (Vadwala and Kola, 2017) dan sebagai penyerap zat warna Malachite green (Venkatraman *et al.*, 2011)

Kulit Pisang

Kulit pisang mempunyai kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap logam dan senyawa organik. Selulosa, hemiselulosa, pektin, klorofil, dan spesies dengan berat molekul rendah lainnya adalah konstituen utamanya (Anastopoulos and Kyzas, 2014). Sedangkan gugus hidroksil dan karboksil dari pektin berfungsi sebagai penyerap ion logam atau zat warna. Pb(II) dan Cd(II) dapat diserap menggunakan pisang kepok (Hafni, Zilfa and Suhaili, 2015) dengan kapasitas penyerapan 8,18 mg/g and 2,08 mg/g.

Sementara itu Ali dan Said (Ali and Saeed, 2014) membandingkan 4 cara penyerapan ion logam Cr (VI) dan Mn (II) pada kulit pisang, yaitu kulit pisang yang tidak diolah (UTBP), kulit pisang yang dihidrolisis dengan basa (AIBP), kulit pisang yang dihidrolisis dengan asam (AcBP), dan

kulit pisang yang diputihkan (BBP). Kapasitas penyerapan maksimum untuk Cr (VI) adalah UTBP (45%), AIBP (87%), AcBP, (67%) dan BBP (40%). Sedangkan untuk Mn (II), kapasitas penghilangan maksimum adsorben ini adalah UTBP (51%), AIBP (90%), AcBP (74%) dan BBP (67%) pada kondisi optimum.

Tongkol Jagung

Beberapa limbah pertanian berpotensi sebagai adsorben, yaitu tongkol jagung. Ningsih dkk menggunakan tongkol jagung (Ningsih and Said, 2016) untuk menyerap Pb(II) dengan tiga metode, yaitu serbuk, arang dan arang aktif dengan larutan HCl. Kondisi optimum yang diperoleh untuk serbuk adalah sebanyak 80 mg dengan penyerapan 96,92%, arang 80 mg dengan penyerapan 97,29%, dan arang aktif adalah 40 mg dengan penyerapan 94,70%.

Sekam Padi

Abu sekam padi mengandung lebih dari 60% silika, karbon 10–40% dan komposisi mineral kecil lainnya, yang merupakan produk sampingan selama proses gasifikasi/pirolisis sekam padi. Banyak peneliti yang tertarik pada cara menggunakan limbah industri ini, karena jumlahnya yang berlimpah. Abu sekam padi (Shen, Zhao and Shao, 2014) telah banyak digunakan sebagai bahan konstruksi untuk membuat beton, atau sebagai adsorben untuk menyerap pewarna organik, ion logam anorganik dan limbah berupa gas..

Ong, et.al melakukan penyerapan Pb(II) menggunakan sekam padi (Ong, Foo

and Hung, 2013), dan didapatkan bahwa penyerapan 12,08 mg/g terjadi pada kisaran pH 5 sampai 7 dengan waktu kontak 30 menit, isotherm Langmuir dan model kinetik pseudo orde satu.

Silika juga dapat digunakan untuk menyerap logam dan zat warna. Silika yang dibuat diekstrak dari abu sekam padi (Agung, Hanafie and Mardina, 2013) Agung dkk memvariasikan larutan KOH dari 5%, 10% dan 15% dengan variasi suhu penyerapan, silika yang diekstrak dari abu sekam padi paling banyak didapatkan adalah 50,49% dengan menggunakan KOH 10% selama 90 menit.

Pemisahkan silika dari jerami (Manaa, 2015) dengan larutan NaOH dilanjutkan dengan pengasaman untuk mendapatkan silika gel, lalu dikalsinasi dan karbon yang dihasilkan digunakan untuk menyerap Cr(VI) dengan efisiensi penyerapan melebihi 98%.

Biji Sirsak

Adsorpsi tartrazine biji sirsak (Fauzia *et al.*, 2015) telah dilakukan oleh Fauzia dkk untuk mencari kondisi optimum penyerapan zat warna tartrazin. Efek pH, waktu kontak, laju pengadukan, konsentrasi dan dosis adsorben telah dipelajari dan didapatkan kapasitas penyerapannya adalah 23,6310 mg/g pada pH 2, waktu kontak 120 menit, laju pengadukan 100 rpm, konsentrasi awal 600 mg/L dan dosis adsorben 0,1 g. Spektrum IR menunjukkan gugus hidroksil dan gugus karbonil sebagai situs aktif.

Kulit mangga

Srivastava dan rupaniwar menggunakan limbah kulit mangga (Srivastava and Rupainwar, 2011) yang dikumpulkan dan dijadikan bubuk, kemudian digunakan sebagai penyerap zat warna *Malachite Green*. Penyerapan dilakukan pada suhu, pH, konsentrasi pewarna awal dan dosis adsorben yang berbeda. Data eksperimen yang dihasilkan sesuai dengan isoterm Langmuir dengan kapasitas penyerapan (pada 25° C) adalah 0,53 mmol/g, kinetika reaksi pseudo orde dua serta reaksi bersifat spontan dan endotermik.

Kulit manggis

Zein dkk (Zein *et al.*, 2010) melakukan penyerapan ion logam Pb (II), Cd (II) dan Co (II) menggunakan kulit buah manggis. Eksperimen kinetik dan isoterm dilakukan pada pH optimal: pada pH 5,0 untuk timbal dan seng, dan pada pH 4,0 untuk kobalt. Kecepatan penghilangan logam sangat cepat, dengan 90% dari total adsorpsi dalam waktu 60 menit.

Kulit Kayu

Adsorpsi merupakan metode yang potensial untuk menghilangkan zat warna dari air limbah industri. Gupta et al (Gupta, Agarwal and Singh, 2015) menggunakan bubuk kulit kayu buah maja sebagai penyerap *Torque Blue*. Percobaan dilakukan pada dosis adsorben yang berbeda, pH, suhu, konsentrasi pewarna, ukuran partikel,

serta variasi waktu kontak dengan sistem batch. Hasil percobaan mengungkapkan bahwa kapasitas penyerapan maksimum kulit kayu buah maja pada Torsi blue dye adalah 98% dengan dosis adsorben 0,7 g dalam larutan pewarna 100 ml yang memiliki konsentrasi 15 mg/L pada suhu 310°K dan pH 7,5.

4.3. Limbah Peternakan

Kulit telur dan membran kulit telur adalah bahan limbah yang banyak dihasilkan dari unggas, rumah, restoran, usaha roti dan unit industri makanan. Permukaan membran mengandung situs bermuatan positif yang dihasilkan oleh rantai samping dasar asam amino dengan luas permukaan yang sangat tinggi dan mengandung gugus fungsi seperti hidroksil (-OH), tiol (-SH), karboksil (-COOH), amino (-NH₂), amida (-CONH₂) dan lain-lain. Sejumlah penelitian (Mittal *et al.*, 2016) menggunakan kulit telur dan membran kulit telur telah dilakukan untuk menyerap zat warna seperti metilen blue, *metil orange*, fenol dan logam Pb, Cu, Cd, Cr dan Hg. Perbandingan penyerapan *Reactive Yellow* terhadap kulit telur, membran kulit telur dan campuran kulit telur - membran kulit telur, didapatkan kapasitas penyerapan masing-masingnya adalah 32, 34, 185 mg/g. Itu membuktikan bahwa afinitas adsorpsi dari campuran kulit telur dan membran kulit telur lebih tinggi daripada menggunakan kulit telur saja atau membran kulit telur saja.

Penambahan PVA dengan asam sulfat pada campuran dari biomassa tongkol jagung

- bulu ayam sebagai penyerap campuran ion Pb (II) dan Cu (II) juga telah dilakukan. Fungsi PVA dan asam sulfat adalah memperbesar pori-pori adsorben dari tongkol jagung - bulu ayam (Fatmawati, Hastuti and Haris, 2015) serta menambah gugus aktif OH. Hal tersebut ditunjukkan dari analisis BET dengan terjadinya kenaikan luas permukaan sebesar 43,42%, rata-rata pori sebesar 79,55% dan total volume pori 2,5 kali lebih besar dibandingkan dengan adsorben yang tidak dimodifikasi dengan PVA dan asam sulfat.

Sementara itu limbah bulu ayam (Suseno, Mahayana and Darmawan, 2016) dapat menyerap logam kromium dari limbah buatan yang mengandung kalium dikromat dan didapatkan persentase penyerapan sebesar 83,7%.

4.4. Limbah Perikanan

Zein *et al.*, 2018 melakukan penyerapan ion logam Cd (II) dan Cr (VI) menggunakan cangkang pensil (Zein *et al.*, 2018) (*Corbicula moltiplicata*) yang diaktivasi dengan HNO₃ 0,01 M. Kapasitas penyerapan yang didapatkan adalah 6,073 mg/g untuk Cd (II) dan 1,286 mg/g pada ion logam Cr (VI) yang keduanya mengikuti model Isoterm Langmuir.

4.5. Aktivasi dan Modifikasi

Untuk meningkatkan kapasitas penyerapan terhadap biosorben, sering dilakukan aktivasi gugus fungsi sebelum dikontakkan dengan sampel. Mikati dkk melakukan aktivasi *Chaetophora Elegans*

algae (Mikati *et al.*, 2013) sebelum menyerap metilen biru, hasilnya didapatkan bahwa dengan penambahan 1 M HCl kapasitas penyerapannya lebih tinggi dibandingkan dengan penambahan 1 M asam sitrat. Kapasitas penyerapan meningkat dari 143 mg/g menjadi 320 mg/g setelah penambahan HCl, sedangkan setelah penambahan asam sitrat menurun dari 143 mg/g menjadi 20 mg/g. Sementara itu karbon yang dimodifikasi juga dapat dilakukan untuk menyerap zat warna *Methylene Blue* dan *Metanil Yellow* (P'yanova *et al.*, 2017).

Jane dkk, 2014 membandingkan bagaimana kemampuan karbon aktif (Jane *et al.*, 2014) yang dibuat dari kulit kacang macadamia, kulit baobab, kulit kacang polong, sekam padi, kulit kelor *Moringa*, dan batu marula dalam menyerap Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni (II), Fe(II), Mn(II), Hg(II), Cr(III), As(III) dan Cd(II) dari larutan berair. Eksperimen dengan sistem batch dilakukan pada pH 4, 5 dan 6. Adsorpsi ion logam umumnya meningkat ketika pH dinaikkan dari 4 menjadi 6. Persentase nilai adsorpsi berada di atas 60% untuk adsorpsi Hg (II) oleh semua karbon aktif pada pH 6. Adsorpsi Pb (II) oleh karbon dari kulit Baobab, kulit kacang polong, kulit kelor *Moringa oleifera* dan batu Marula setidaknya 22% lebih tinggi daripada karbon komersial yang digunakan sebagai pembanding. Karbon yang berasal dari kulit kacang polong dan kulit baobab menunjukkan adsorpsi ion logam yang lebih baik dibandingkan dengan karbon lain dan digunakan untuk menentukan efek

konsentrasi logam awal, waktu kontak dan jumlah adsorben pada adsorpsi logam.

Beberapa peneliti (Bhatnagar and Minocha, 2006) menyelidiki beberapa pengaruh aktivasi yang dilakukan pada karbon aktif. Swiatkowski *et al.* memodifikasi karbon aktif untuk penyerapan ion logam berat. Mereka mengamati bahwa spesies permukaan karbon-oksigen dan karbon-nitrogen pada karbon aktif terbentuk jika diaktivasi dengan penambahan HNO_3 atau NH_3 pekat. Sementara Choma *et al.* mengamati bahwa perubahan permukaan dan sifat struktural dari karbon berpori yang dimodifikasi oleh berbagai zat pengoksidasi seperti H_2O_2 , HClO_4 dan HNO_3 tergantung pada jenis zat pengoksidasi serta kondisi oksidasinya. Sedangkan Park dan Jang memodifikasi karbon aktif secara kimia dengan penambahan asam klorida dan natrium hidroksida. Mereka melaporkan bahwa penyerapan ion Cr (VI) lebih banyak terjadi jika ditambahkan asam pada karbon aktif, karena terjadi peningkatan nilai asam (atau gugus fungsi asam) dari permukaan karbon aktif. Namun karbon aktif yang diperlakukan dengan basa tidak secara efektif menyerap ion Cr (VI), karena efek penurunan luas permukaan spesifik dan sifat dasar Cr (VI).

4.6. Karbon aktif

Karbon aktif adalah adsorben tertua yang dikenal dan biasanya disiapkan dari batu bara, batok kelapa, lignit, kayu dan lain-lain dengan menggunakan salah satu atau

dua metode aktivasi dasar yaitu fisik dan kimia. Umumnya aktivasi fisik membutuhkan suhu tinggi dan waktu aktivasi lebih lama dibandingkan dengan aktivasi kimia, bagaimanapun dalam aktivasi kimia dibutuhkan pencucian menyeluruh karbon aktif karena penggunaan agen kimia.

Adsorpsi pada karbon aktif tidak biasanya selektif karena terjadi melalui gaya van der Waals. Kemampuan arang untuk menghilangkan bau dan rasa sudah tercatat sejak berabad-abad lalu.

Karbon aktif tersedia dalam dua bentuk utama: serbuk karbon aktif (PAC) dan karbon aktif granular (GAC). Sebagian besar penghapusan polutan dari air menggunakan GAC karena bentuk granular lebih mudah beradaptasi untuk terus menerus digunakan dan tidak perlu memisahkan karbon dari cairan. Penggunaan PAC menyajikan beberapa masalah karena harus memisahkan adsorben dari cairan setelah penggunaan. Namun PAC juga digunakan untuk pengolahan air limbah karena biaya yang rendah dan kontak yang lebih cepat. Karbon aktif dari kulit buah jarak (Devi, Saraswathi and Makeswari, 2016) dapat digunakan untuk menyerap logam Ni, Pb, Cu. Kapasitas penyerapan Kristal Violet oleh karbon aktif kulit jarak adalah 48,0 mg/g pada pH awal 6,8 untuk ukuran partikel 125-250 μM .

Karbon aktif merupakan bahan yang mengandung karbon, yang daya adsorpsinya bisa ditingkatkan melalui proses aktivasi. Penyerapan zat warna maupun logam

menggunakan karbon aktif (Anjaneyulu, Sreedhara Chary and Samuel Suman Raj, 2005) sering menghasilkan kapasitas penyerapan yang tinggi namun membutuhkan biaya yang mahal. Oleh sebab itu beberapa peneliti, harus mencari variasi perlakuan dan pemanasan yang optimal untuk mengimbangi biaya dan lamanya waktu pengolahan limbah.

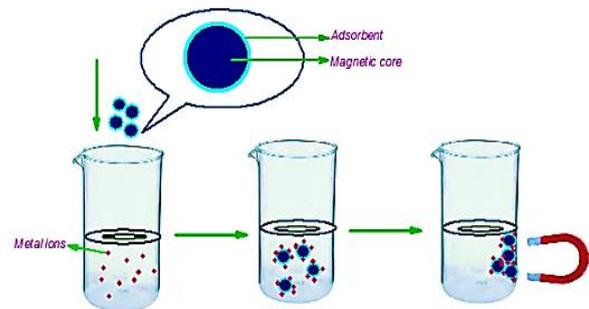
Penyerapan Rhodamin B menggunakan karbon aktif dari kulit durian, setelah diaktivasi dengan 3 M NaOH (Tanasale, Sutapa and Topurtawy, 2014) didapatkan harga K_F yaitu kapasitas jerap suatu adsorben sebesar 21,542 mg/g dengan isotherm Freundlich. Penyerapan Eritrosin B menggunakan karbon aktif dari ketapang diaktivasi dengan asam pospat (Okoye and Dominic Onukwuli, 2016).

4.7. Grafena

Limbah zat warna mempunyai warna yang kuat, pH yang tinggi dan kadang tahan akan panas dan sulit didegradasi. Penggunaan adsorben terhadap pewarna tahan api telah meningkat secara signifikan karena sederhana, efisiensi tinggi, dan ketersediaan yang luas. Nanomaterial memiliki potensi untuk menjadi adsorben yang efisien karena memiliki luas permukaan yang besar. Grafena (Guo *et al.*, 2013) sebuah material berbasis karbon dua dimensi dengan struktur nano, selain mempunyai sifat termal, mekanis, dan listrik, dapat juga menyerap metanil yellow dengan kapasitas penyerapan 71,62 mg/g.

4.8. Adsorben Magnetik.

Penghilangan ion logam menggunakan adsorben magnetik (Kalia *et al.*, 2014) baru-baru ini menarik perhatian dalam pengolahan air limbah. Sedangkan Nanokomposit magnetik bisa disintesis dari kitosan dan graphene oxide untuk menyerap ion Pb (II) dengan kapasitas adsorpsi 76,94 mg/g (Fan L, Luo C, Sun M, Li X, 2013). Dalam penelitian serupa, nanopartikel magnetit berlapis kitosan berhasil digunakan untuk menghilangkan ion Pb (II) dengan efisiensi penghilangan 53,6% (Gregorio-Jauregui KM, Pineda MG, Rivera-Salinas JE, Hurtado G, Saade H, Martinez JL, Ilyina A, 2012). Nilai magnetisasi 70,1 m³/kg (Badruddoza *et al.*, 2013) juga diperoleh untuk partikel nano Fe₃O₄ tanpa kitosan.



Gambar 3. Representasi pemisahan ion logam teradsorpsi dari media berair menggunakan nanokomposit magnetik (Kalia *et al.*, 2014)

5. Kesimpulan

Penyerapan ion logam berat dan zat warna berbahaya menggunakan material penyerap telah dirangkum baik dari material alam maupun dari limbah pertanian, peternakan dan perikanan serta sintesis

beberapa bahan penyerap lainnya. Dari data yang dikumpulkan pada umumnya penelitian dilakukan dengan sistem batch dengan variasi pH, waktu kontak, konsentrasi logam atau zat warna, variasi suhu, isoterm adsorpsi serta kinetika reaksinya. Sejumlah penelitian yang telah dilakukan dapat menjadi patokan untuk mencari bahan penyerap lain untuk menghilangkan ion logam dan zat warna sintetik berbahaya dalam perairan dengan cara aktivasi, modifikasi maupun mencampurnya dengan material lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Agung, G. F., Hanafie, M. R. and Mardina, P. (2013) 'Ekstraksi Silika Dari Abu Sekam Padi Dengan Pelarut Koh', *Konversi*, 2(1), pp. 28–31. doi: 10.1111/ijs.12479.
- Ali, A. and Saeed, K. (2014) 'Decontamination of Cr (VI) and Mn (II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel : a comparative study', *Desalination and Water Treatment*, (December), pp. 1–6. doi: 10.1080/19443994.2013.876669.
- Anastopoulos, I. and Kyzas, G. Z. (2014) 'Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature', *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 200(PB), pp. 381–389. doi: 10.1016/j.molliq.2014.11.006.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. and Samuel Suman Raj, D. (2005) 'Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review', *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4(4), pp. 245–273. doi: 10.1007/s11157-005-1246-z.
- Annaduzzaman, M. (2015) 'CHITOSAN B IOPOLYMER AS AN A DSORBENT FOR DRINKING WATER Investigation on Arsenic and Uranium', *TRITA LWR Lic*, 02, pp. 1–36.
- Ariyanti, D. and Widiasta, I. N. (2011) 'APLIKASI TEKNOLOGI REVERSE OSMOSIS UNTUK PEMURNIAN AIR SKALA RUMAH TANGGA D. Ariyanti, I N. Widiasta *)', *TEKNIK*, 32(3), pp. 193–198.
- Atikah, W. S. (2017) 'Potensi Zeolit Alam Gunung Kidul Teraktivasi Sebagai Media Adsorben Pewarna Tekstil', *Arena Tekstil*, 32, pp. 17–24. Available at: <https://media.neliti.com/media/publications/217434-karakterisasi-zeolit-alam-gunung-kidul-t.pdf>.
- Azha, S. F. et al. (2018) 'Synthesis and characterization of a novel amphoteric adsorbent coating for anionic and cationic dyes adsorption: Experimental investigation and statistical physics modelling', *Chemical Engineering Journal*, 351(May), pp. 221–229. doi: 10.1016/j.cej.2018.06.092.
- Azkie Alma Ayesha, Akmal Mukhtar, P. H. Y. (2015) 'DEGRADASI SENYAWA METANIL YELLOW SECARA FOTOKATALITIK MENGGUNAKAN TiO₂ DAN HNO₃', *JOM FMIPA*, 2(1), pp. 31–37.
- Badruddoza, A. et al. (2013) 'Fe₃O₄ / cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 91(1), pp. 322–332. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.030.
- Bergaya, F. and Lagaly, G. (2013) *General introduction: Clays, clay minerals, and clay science*. 2nd edn, *Developments in Clay Science*. 2nd edn. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8.
- Bhatnagar, A. and Minocha, A. K. (2006) 'Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review', *Indian Journal of Chemical Technology*, 13(3), pp. 203–217. doi: 10.3354/Ab00330.
- Chaari, I., Moussi, B. and Jamoussi, F. (2015) 'Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V, 647(October 2018), pp. 720–727. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.142.
- Chollom, M. N. (2014) 'Treatment and reuse of reactive dye effluent from textile industry using membrane technology Master of Technology in Engineering Durban University of Technology Faculty of Engineering and the Built

- Environment , Department of Chemical Engineering , Martha', (July).
- Chung, K. T. (2016) 'Azo dyes and human health: A review', *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 34(4), pp. 233–261. doi: 10.1080/10590501.2016.1236602.
- Devi, V. N., Saraswathi, P. and Makeswari, M. (2016) 'REMOVAL OF DYES AND HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTION USING RICINUS COMMUNIS AS AN ADSORBENT- A REVIEW', *European Journal of Pharmaceutical and Medical Research*, 3(7), pp. 395–398.
- Enemose, E. A., Osakwe, S. A. and Horsfall Jr., M. (2013) 'Effect of metal ion concentration on the biosorption of Al³⁺ and Cr⁶⁺ by almond tree (*Terminalia catappa* L.) leaves.', *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(11), p. 1–6, 6 pp. Available at: <http://www.isca.in/rjcs/Archives/vol3/i11/1.ISCA-RJCS-2012-007.pdf>. ISCA-RJCS-2012-007.pdf.
- Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Q. H. (2013) 'Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites', *Colloids SurfB*, 103, pp. 523–529.
- Fatmawati, S. N., Hastuti, R. and Haris, A. (2015) 'Pengaruh H₂SO₄ pada PVA yang Dimodifikasi pada Campuran Biomassa Tongkol Jagung-Bulu Ayam sebagai Adsorben', *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 18(2), pp. 50–56.
- Fauzia, S. *et al.* (2015) 'Adsorption and reaction kinetics of tetracycline by using *Annona muricata* L seeds', *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(1), pp. 573–582.
- Foorginezhad, S. and Zerafat, M. M. (2017) 'Microfiltration of cationic dyes using nano-clay membranes', *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 43(17), pp. 15146–15159. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.045.
- Forgacs, E., Cserháti, T. and Oros, G. (2004) 'Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review', *Environment International*, 30(7), pp. 953–971. doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.
- Fosso-Kankeu, E. *et al.* (2017) 'Coagulation/Flocculation Potential of Polyaluminium Chloride and Bentonite Clay Tested in the Removal of Methyl Red and Crystal Violet', *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4), pp. 1389–1397. doi: 10.1007/s13369-016-2244-x.
- Gregorio-Jauregui KM, Pineda MG, Rivera-Salinas JE, Hurtado G, Saade H, Martinez JL, Ilyina A, L. R. (2012) 'One-step method for preparation of magnetic nanoparticles coated with chitosan', *J Nanomater.* doi: 10.1155/2012/813958.
- Guo, X. *et al.* (2013) 'Removal of Methylene Blue from water environment by amino functionalized graphenes (NH₂-G) - Influence of surface chemistry of NH₂-G', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 284, pp. 862–869. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.023.
- Gupta, V., Agarwal, A. and Singh, M. K. (2015) 'Belpatra (*Aegle Marmelos*) Bark Powder as an Adsorbent for the Color Removal of Textile Dye " Torque Blue " ', *International Journal of Scientific Engineering and Technology*, 4(2), pp. 56–60.
- Gupta, V. K. and Suhas (2009) 'Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 90(8), pp. 2313–2342. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- Hafni, M. S., Zilfa and Suhaili, R. (2015) 'Biosorption metal ion of Pb (II) and Cd (II) using kepok banana weevil powder (*Musa balbiana* colla)', *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9), pp. 135–138.
- Hamza, W. *et al.* (2018) 'Sono-assisted adsorption of Crystal Violet dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier Inc., 163(June), pp. 365–371. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.07.021.

- Hassaan, M. A. and Nemr, A. El (2017) 'Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment', 1(1), pp. 27–35. doi: 10.11648/j.ijpp.20170101.15.
- Hassaan, M., Nemr, A. El and Hassaan, M. A. (2017) 'Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review', *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), pp. 64–67. doi: 10.11648/j.ajese.20170103.11.
- Hevira, L., Munaf, E. and Zein, R. (2015) 'The use of Terminalia catappa L . fruit shell as biosorbent for the removal of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) ion in liquid waste', *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(10), pp. 79–89.
- Holkar, C. R. *et al.* (2016) 'A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 182, pp. 351–366. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- Jane, M. M. *et al.* (2014) 'Adsorption of heavy metals by agroforestry waste derived activated carbons applied to aqueous solutions', *African Journal of Biotechnology*, 13(14), pp. 1579–1587. doi: 10.5897/AJB2013.12115.
- Kalia, S. *et al.* (2014) 'Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications', *Colloid and Polymer Science*, 292(9), pp. 2025–2052. doi: 10.1007/s00396-014-3357-y.
- Karimifard, S. and Alavi Moghaddam, M. R. (2018) 'Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 640–641, pp. 772–797. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.355.
- Karthik, V. *et al.* (2014) 'An overview of treatments for the removal of textile dyes', 7(4), pp. 301–307.
- Kausar, A. *et al.* (2018) 'Dyes adsorption using clay and modified clay: A review', *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 256, pp. 395–407. doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.034.
- Lambert, J. *et al.* (2013) 'Ozone and Electrocoagulation Processes for Treatment of Dye in Leather Industry Wastewater: A Comparative Study', *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3(7), pp. 1–9.
- Lavanya, C. *et al.* (2014) 'Degradation of toxic dyes', *International Journal of current Microbiology and Applied Sciences*, 3(6), pp. 189–199.
- Li, H. *et al.* (2015) 'Decolouration of Metanil Yellow by Combination of Adsorption and Photocatalytic Degradation', *ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, 27(1), pp. 75–77.
- Manaa, A. E.-S. (2015) 'Extraction of highly pure silica from local rice straw and activation of the left carbon for chromium (VI) adsorption', *Chemical Technology An Indian Journal*, 10(6), pp. 242–252.
- Meng, F. *et al.* (2017) 'Adsorption of metanil yellow from aqueous solution using polyaniline-bentonite composite', *Colloid and Polymer Science*. Colloid and Polymer Science, 295(7), pp. 1165–1175. doi: 10.1007/s00396-017-4098-5.
- Mikati, F. M. *et al.* (2013) 'BIOSORPTION OF METHYLENE BLUE ON CHEMICALLY MODIFIED CHAETOPHORA ELEGANS ALGA BY HCl AND CITRIC ACID', *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48(1), pp. 61–71.
- Mittal, A. *et al.* (2016) 'Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review', *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 223, pp. 376–387. doi: 10.1016/j.molliq.2016.08.065.
- Mo, J. *et al.* (2018) 'A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment', *Journal of Environmental Management*. Elsevier, 227(August), pp. 395–405. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.355.

10.1016/j.jenvman.2018.08.069.

- Mohale, D. *et al.* (2009) 'Brief review on medicinal potential of Terminalia catappa BRIEF REVIEW ON MEDICINAL POTENTIAL OF', *Journal of Herbal Medicine and Toxicology*, 3(1), pp. 7–11.
- Mukherjee, K. *et al.* (2015) 'Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay-water interface influenced by electrolyte solutions', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 5(39), pp. 30654–30659. doi: 10.1039/c5ra03534a.
- Nguyen, T. C. *et al.* (2017) 'Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash', *Environ Sci Pollut Res*. Elsevier Inc., pp. 1–9. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.01.005.
- Ningsih, D. A. and Said, I. (2016) 'ADSORPSI LOGAM TIMBAL (Pb) DARI LARUTANNYA DENGAN MENGGUNAKAN ADSORBEN DARI TONGKOL JAGUNG Adsorption of Lead (Pb) from Its Solution by using Corncob as an Adsorbent', 5(May), pp. 55–60.
- Okoye, C. and Dominic Onukwuli, O. (2016) 'Adsorptive Removal of Erythrosin B Dye onto Terminalia Catappa Endocarp Prepared Activated Carbon: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Studies Evaluation of coagulant activities on wastewaters using natural materials and electrodes View project Inhibito', *Chemical and Process Engineering Research*, 43, pp. 2–19.
- Ong, S. *et al.* (2011) 'Dye Waste Treatment', *Water*, 3, pp. 157–176. doi: 10.3390/w3010157.
- Ong, S. T., Foo, Y. C. and Hung, Y. T. (2013) *Removal of Pb(II) from aqueous solution using natural rice husk*, *Research Journal of Chemistry and Environment*.
- Öztürk, A. and Malkoc, E. (2014) 'Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 299, pp. 105–115. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.193.
- P'yanova, L. G. *et al.* (2017) 'Adsorption of Methylene Blue and Metanil Yellow Dyes by Modified Carbon Sorbents', *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(12), pp. 2004–2008. doi: 10.1134/S1070427217120163.
- Pandiangan, K. D. *et al.* (2017) 'Synthesis of zeolite-X from rice husk silica and aluminum metal as a catalyst for transesterification of palm oil', *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(5), pp. 1797–1802.
- Raouf MS, A. and Raheim ARM, A. (2017) 'Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Water by Biomass-Based Materials: A Review', *Journal of Pollution Effects & Control*, 05(01), pp. 1–13. doi: 10.4172/2375-4397.1000180.
- Sa'adah, N., Hastuti, R. and Prasetya, N. (2013) *PENGARUH ASAM FORMIAT PADA BULU AYAM SEBAGAI ADSORBEN TERHADAP PENURUNAN KADAR LARUTAN ZAT WARNA TEKSTIL REMAZOL GOLDEN YELLOW RNL*, *Chem Info*.
- Sharma, K., Dalai, A. and Vyas, R. (2017) 'Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters', *Reviews in Chemical Engineering*, 34(1), pp. 107–134. doi: 10.1515/revce-2016-0042.
- Shen, Y., Zhao, P. and Shao, Q. (2014) 'Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 188, pp. 46–76. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.01.005.
- SNI, 2009 (2009) 'Batas maksimum cemaran logam berat dalam pangan', *SNI 7387:2009*, pp. 1–29.
- Srivastava, R. and Rupainwar, D. C. (2011) 'A comparative evaluation for adsorption of dye on neem bark and mango bark powder', *Indian Journal of*

- Chemical Technology*, 18(1), pp. 67–75.
- Suseno, Mahayana, A. and Darmawan, P. (2016) 'ADSORPSI LOGAM KROMIUM MENGGUNAKAN ADSORBEN BULU AYAM TERAKTIVASI HIDROGEN PEROKSIDA', in *SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VIII*, pp. 177–181.
- T, P. M., Srimurali, M. and K, N. P. (2014) 'COLOR REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTE WATER USING ALUM', 8(04), pp. 890–894.
- Tanasale, F. J. D. . M., Sutapa, I. W. and Topurtawy, R. R. (2014) 'ADSORPTION OF RHODAMINE B DYE BY ACTIVE CARBON FROM DURRIAN SHELL (*Durio zibethinus*) Adsorpsi', *Ind. J. Chem. Res*, 2, pp. 116–121.
- Taylor, M. *et al.* (2011) 'Protein-disulfide isomerase displaces the cholera toxin A1 subunit from the holotoxin without unfolding the A1 subunit', *Journal of Biological Chemistry*, 286(25), pp. 22090–22100. doi: 10.1074/jbc.M111.237966.
- Vadwala, Y. and Kola, N. (2017) 'Dyeing of nylon fabric with natural dye extracted from waste leaves of *Terminalia catappa* locally known as tropical almond tree', ~ 175 ~ *International Journal of Home Science*, 3(2), pp. 175–181.
- Venkatraman, B. R. *et al.* (2011) 'Adsorption Thermodynamics of Malachite Green Dye onto Acid Activated Low Cost Carbon', *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3(2), pp. 637–649.
- Widaningrum, Miskiyah and Suismono (2007) 'Alternatif Pencegahan Cemarannya', *Buletin Teknologi Pascapanen Pertanian*, 3.
- Wiyantoko, B., Andri, P. N. and Anggarini, D. (2017) 'Pengaruh Aktivasi Fisika pada Zeolit Alam dan Lempung Alam terhadap Daya Adsorpsinya', *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya 2017 Jurusan Kimia FMIPA UM*, (November), pp. 120–128.
- Yagub, M. T. *et al.* (2014) 'Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V., 209, pp. 172–184. doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- Yahaya, Y. A. and Don, M. M. (2014) 'Pycnopus sanguineus as Potential Biosorbent for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution: A Review metals and radionuclides entering the biosphere . 1 In earlier times , when there', *Journal of Physical Science*, 25(1), pp. 1–32.
- Zein, R. *et al.* (2010) 'Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L. fruit shell', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 181(1–3), pp. 52–56. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.076.
- Zein, R. *et al.* (2018) 'The Ability of *Pensi* (*Corbicula moltkiana*) Shell to Adsorb Cd (II) and Cr (VI) Ions', 020099(ii). doi: 10.1063/1.5064096.
- Zhu, B., Chen, Y. and Wei, N. (2018) 'Engineering Biocatalytic and Biosorptive Materials for Environmental Applications', *Trends in Biotechnology*. Elsevier Ltd, xx, pp. 1–16. doi: 10.1016/j.tibtech.2018.11.005.
- Zhu, H. *et al.* (2015) 'QSAR models for degradation of organic pollutants in ozonation process under acidic condition', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 119(June), pp. 65–71. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.05.068.