

PEMANFAATAN DAUN TEH SEBAGAI BIOSORBEN LOGAM BERAT DALAM AIR LIMBAH (*REVIEW*)

Irvan Kurnia Wijaya, Yusti Farra Yulia dan Kartika Udyani

Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya

Email: raiya1904@gmail.com

ABSTRAK

Limbah cair mengandung berbagai jenis senyawa kimia berbahaya yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan seperti logam berat Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Hg, dan As. Oleh sebab itu perlu dilakukan pengolahan limbah terlebih dahulu sebelum dibuang ke badan air. Pengolahan limbah cair yang dapat dilakukan yaitu dengan metode biosorpsi, karena lebih efisien dan ekonomis. Tujuan dari kajian ini yaitu untuk mengetahui pemanfaatan daun teh sebagai biosorben untuk menyerap logam berat dalam air limbah. Dalam penelitian ini digunakan metode biosorpsi menggunakan biosorben ampas daun teh tanpa perlakuan, serta teraktivasi dan termodifikasi zat kimia. Hasil dari kajian ini didapatkan biosorben ampas daun teh tanpa perlakuan mampu menyerap logam berat Zn, Pb, Cu, dan Cr dengan efisiensi penyerapan 59,46 – 99,7 %, biosorben ampas daun teh teraktivasi dan termodifikasi zat kimia mampu menyerap logam berat Zn, Cd, Co, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Hg, dan As dengan efisiensi penyerapan 68,68 – 100%.

Kata kunci: Logam Berat, Biosorben, Biosorpsi, Efisiensi, dan Daun Teh

ABSTRACT

Wastewater contains various types of hazardous chemical compounds that can cause environmental pollution such as heavy metals Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Hg, and As. For this reason, it is necessary to treat waste before it is discharged into the river. Wastewater treatment that can be done by biosorption methods, because it is more efficient and economical. The purpose of this study is to determine the benefit of tea leaves as a biosorbent to absorb heavy metals in wastewater. In this study the biosorption method was used using untreated tea leaves biosorbents, as well as activated and modified chemicals. The results of this study found that untreated tea leaves biosorbent were able to absorb heavy metals Zn, Pb, Cu, and Cr with absorption efficiency of 59,46 – 99,7%, activated and chemically modified tea leaves biosorbents were able to absorb heavy metals Zn, Cd, Co, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Hg, and As with absorption efficiency of 68,68-100%.

Keywords: Heavy Metals, Biosorbents, Biosorption, Efficiency, and Tea Leaves

PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri di Indonesia dari tahun ke tahun semakin pesat, hal ini bertujuan untuk mendorong pertumbuhan ekonomi bangsa. Selain memberikan dampak positif, perkembangan industri juga memberikan dampak negatif bagi lingkungan. Limbah cair yang dihasilkan dari proses industri mengandung berbagai senyawa kimia berbahaya dan sukar larut dalam air seperti logam berat. Logam berat yang umum ditemukan dalam limbah cair industri yaitu kromium (Cr), kadmium (Cd), tembaga (Cu), besi (Fe), timbal (Pb), mangan (Mn), dan seng (Zn). Logam berat bersifat toksik dan jika kandungannya melebihi baku mutu maka zat tersebut akan terakumulasi di dalam tubuh dan menyebabkan penyakit serius bagi manusia.

Kegiatan industri tekstil, metalurgi, pertambangan, cat, dan pelapisan logam berperan dalam menghasilkan limbah cair yang mengandung logam berat. Beberapa jenis logam berat seperti Zn, Cu, Fe, Co, dan Mn dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Oleh sebab itu perlu dilakukan pengolahan terlebih dahulu terhadap limbah cair yang mengandung logam berat sebelum dibuang ke badan air. Beberapa metode telah diuji coba untuk pengolahan limbah logam berat, diantaranya koagulasi, presipitasi, elektrolisis, pertukaran ion, pemisahan membran, elektrokoagulasi, oksidasi kimiawi, dan adsorpsi. Dari beberapa metode tersebut, adsorpsi merupakan metode yang paling efisien dan ekonomis untuk menurunkan kadar logam berat dalam air limbah. Jenis adsorben yang biasa digunakan dalam proses adsorpsi adalah karbon aktif, akan tetapi saat ini sedang giat dikembangkan penelitian untuk mencari bahan alternatif pembuatan biosorben. Biosorben merupakan adsorben yang terbuat dari bahan alami, sehingga lebih ramah lingkungan dan tidak menimbulkan zat pencemar baru.

Dewasa ini telah dikembangkan pemanfaatan ampas daun teh sebagai biosorben untuk penyerapan logam berat. Ampas daun teh sangat berpotensi untuk dijadikan biosorben logam berat karena mengandung selulosa yang cukup tinggi, yaitu sekitar 37%. Efektifitas biosorben ampas daun teh telah terbukti pada penelitian yang dilakukan oleh Jeyaseelan &

Gupta (2016) yang memanfaatkan biosorben dari ampas daun teh hijau tanpa perlakuan untuk menurunkan konsentrasi Cr (IV) pada limbah cair sebesar 99%. Selain itu, kini telah banyak dikembangkan inovasi pada proses pembuatan biosorben dengan modifikasi zat kimia seperti yang dilakukan oleh (Pratama et al., 2017) untuk menyerap logam Fe dan Cu pada air Sungai Mahakam dengan efektivitas penyerapan logam Fe 94,25% dan Cu 72,34%. Penelitian-penelitian terdahulu mendasari penelitian ini untuk mengetahui pemanfaatan daun teh sebagai biosorben untuk menyerap logam berat Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, dan sebagainya dalam air limbah dengan metode tanpa perlakuan, serta teraktivasi dan termodifikasi zat kimia.

PENYERAPAN LOGAM BERAT OLEH BIOSORBEN AMPAS DAUN TEH TANPA PERLAKUAN

Dalam penelitian Jeyaseelan & Gupta (2016), ampas daun teh yang telah disiapkan dicuci dengan air mengalir hingga bersih, lalu disaring dan dibuang filtratnya. Selanjutnya ampas daun teh dicuci dengan air panas hingga filtratnya tidak berwarna dan disaring kembali. Ampas daun teh yang telah dicuci dikeringkan dalam oven dengan suhu 105 °C, lalu dihaluskan. Setelah itu biosorben ampas daun teh ditimbang dengan variasi massa 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; dan 3 gram, kemudian dimasukkan dalam 50 mL larutan K_2CrO_7 dengan variasi konsentrasi awal Cr (VI) 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, dan 500 mg/l. Selanjutnya pH larutan diatur menjadi 1,2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10 menggunakan larutan HNO_3 0,5 M dan NaOH 0,1 M pada variasi suhu 25, 40, dan 50 °C. Campuran diaduk menggunakan orbital shaker dengan kecepatan tetap pada variasi kontak 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, dan 300 menit. Setelah itu larutan disaring dan diambil filtratnya untuk dianalisis kandungan logam Cr (VI) – nya menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*).

Dalam proses adsorpsi terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi daya penyerapan, yaitu luas permukaan, struktur molekul, konsentrasi adsorbat, temperatur, kecepatan pengadukan, waktu kontak, dan kondisi pH larutan sampel. Secara umum pada penelitian-penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa semakin besar massa adsorben yang digunakan maka efisiensi penyerapan logam berat semakin

tinggi, namun ketika mencapai kondisi optimal proses penyerapan menjadi menurun. Peningkatan jumlah adsorben mengakibatkan luas permukaan semakin besar dan laju adsorpsi meningkat. Akan tetapi jumlah adsorben yang berlebihan dapat mengakibatkan terjadinya persaingan terhadap pengikatan logam, sehingga ikatan antara adsorben dengan adsorbat tidak kuat dan mudah lepas, sehingga terjadi penurunan efisiensi penyerapan logam berat. Selain itu, waktu kontak juga sangat mempengaruhi efisiensi penyerapan ion logam berat. Pada dasarnya proses adsorpsi akan terus meningkat seiring dengan berjalannya waktu hingga tercapai kondisi setimbang. Pada variasi waktu kontak yang semakin meningkat, maka jumlah ion logam berat yang diserap juga semakin banyak. Namun, setelah mencapai kondisi setimbang efisiensi penyerapan akan menurun. Hal ini disebabkan karena pada tahap awal adsorpsi terdapat banyak ruang kosong pada permukaan adsorben yang akan mengikat ion logam berat, sehingga adsorben memiliki waktu yang cukup untuk berikatan dengan ion logam berat yang mengakibatkan proses adsorpsi berjalan cepat. Setelah itu, proses adsorpsi akan berjalan lambat karena ruang yang kosong pada permukaan adsorben telah terisi oleh adsorbat dan terjadi penolakan terhadap ion logam berat. Akan tetapi untuk pengaruh kondisi pH larutan tidak dapat dilihat secara umum, karena perlakuan pada biosorben dan jenis logam berat yang akan diserap mempengaruhi kelarutan ion logam dalam larutan, serta terbentuknya muatan pada permukaan adsorben selama reaksi berlangsung.

Jika dilihat dari **Tabel-1**, pada proses biosorpsi menggunakan biosorben ampas daun teh tanpa perlakuan mampu menyerap logam berat Zn, Pb, Cu, Cd, dan Cr dengan efisiensi tertinggi pada penyerapan logam berat Zn oleh Wasewar, dkk (2009) yang menunjukkan bahwa pada proses biosorpsi pada pH 2 – 4,2 penyerapan logam Zn semakin meningkat hingga mencapai efisiensi maksimum 99%, sedangkan pada peningkatan pH selanjutnya efisiensi penyerapan cenderung konstan. Hal ini dikarenakan pada pH < 7 logam Zn dalam larutan hadir sebagai ion Zn^{2+} yang mengikatnya cenderung mudah berikatan dengan permukaan biosorben, sedangkan pada pH 8 dan 9 logam Zn hadir sebagai Zn^{2+} , $Zn(OH)^2$, dan $Zn(OH)^+$.

Penyerapan logam Pb yang dilakukan oleh Zuorro dan Lavecchia (2010) menunjukkan efisiensi penyerapan Pb oleh biosorben ampas daun teh hijau sebesar 98%, sedangkan ampas daun teh hitam 99,3%. Hal ini dikarenakan pada ampas daun teh mengandung gugus fungsional yang bersifat polar pada permukaan protein atau komponen dinding sel lainnya seperti selulosa, hemiselulosa, pektin, dan lignin yang berperan penting dalam pengikatan ion logam berat. Logam berat Pb yang bermuatan positif akan berinteraksi dengan permukaan protein yang bermuatan negatif, kemudian ion Pb terikat dengan terminal protein N-, O-, atau C- protein pada permukaan biosorben dan membentuk ikatan kovalen, sehingga kandungan logam berat Pb pada larutan sampel menjadi berkurang. Selain protein, kandungan senyawa fenolik pada ampas daun teh juga berperan penting dalam penyerapan logam berat Pb karena memiliki afinitas tinggi yang dapat meningkatkan kemampuan biosorben dalam mengikat ion Pb.

Pada penyerapan logam Pb, Cu, dan Cd yang dilakukan oleh Wan, dkk (2014) menunjukkan bahwa biosorben ampas daun teh tanpa perlakuan mampu menyerap ion Pb, Cu, dan Cd dengan kapasitas adsorpsi 33,49; 21,02; dan 16,87 mg/g pada kondisi pH 5 karena logam berat akan cenderung mudah terikat pada permukaan biosorben pada kondisi asam. Akan tetapi jika kondisi pH terlalu rendah (2 – 3) proses adsorpsi cenderung berjalan lambat, karena kondisi pH mempengaruhi letak gugus karboksil pada permukaan biosorben. Sedangkan pada kondisi pH 5 proses adsorpsi berjalan cepat karena terjadi proses pertukaran ion antara gugus fungsional seperti hidroksil fenolik dan karboksil dari adsorben dan kation yang hadir dalam larutan.

Selanjutnya penelitian yang dilakukan oleh Jeyaseelan dan Gupta (2016) menunjukkan bahwa ampas daun teh tanpa perlakuan mampu menyerap ion Cr dengan efisiensi 99% pada dosis adsorben 0,8 g/l, waktu kontak 180 menit, dan kondisi pH 2, ketika pH dinaikkan dari 3 - 10 terjadi penurunan % removal yang cukup signifikan. Ini terjadi karena pada kondisi pH yang lebih rendah, permukaan adsorben dikelilingi oleh ion hidronium yang dapat meningkatkan interaksi Cr (VI) dengan situs pengikatan biosorben. Sedangkan peningkatan pH mengakibatkan muatan permukaan

adsorben menjadi negatif sehingga adsorpsi menurun. Jika ditinjau, biosorben ampas daun teh tanpa perlakuan telah terbukti mampu untuk menurunkan kadar logam berat dengan efisiensi yang tinggi, akan tetapi pada penelitian yang dilakukan oleh Abriagni (2011) pada penyerapan logam Cr (VI) didapatkan efisiensi yang cukup rendah yaitu 59,14%. Hal ini dimungkinkan karena adanya zat lain yang berkompetisi dengan ion logam Cr (VI) untuk berikatan dengan selulosa, sehingga adsorpsi ampas daun teh terhadap ion logam Cr(VI) belum optimal. Selain itu, perlakuan dalam menentukan luas permukaan biosorben juga berpengaruh terhadap hasil yang diperoleh.

Berdasarkan penelitian – penelitian tersebut biosorben dari ampas daun teh tanpa perlakuan sangat mudah diaplikasikan, biaya operasional yang dibutuhkan rendah, serta telah terbukti efektif menyerap logam berat Zn, Pb, Cu, dan Cr dalam air limbah dengan kisaran efisiensi penyerapan 59,46 – 99,7 %. Akan tetapi untuk logam berat Cd dinilai kurang efektif karena efisiensi penyerapannya rendah. Oleh sebab itu diperlukan penambahan zat kimia sebagai aktivator untuk meningkatkan efisiensi penyerapan biosorben.

Tabel-1 : Kemampuan Penyerapan Logam Berat Oleh Biosorben Ampas Daun Teh Tanpa Perlakuan

Logam	Hasil	pH	Waktu Kontak	Referensi
Zn	99%	4,2	30 menit	Wasewar, dkk (2009)
Pb	Teh hitam : 99,3% Teh hijau : 98%	-	2 jam	Zuorro & Lavecchia (2010)
Pb	64,18%	4,5	90 menit	Yang & Cui (2013)
Pb Cu Cd	33,49 mg/g 21,02 mg/g 16,87 mg/g	5	-	Wan, dkk (2014)
Cu	45 mg/g	-	20 menit	Gusti & Wuntu (2018)
Cr (VI)	59,46%	4	45 menit	Abriagni (2011)
Cr (VI)	99,7%	2	72 jam	Albadarin, dkk (2013)
Cr (VI)	46,65 mg/g	1,5	-	Ng, dkk (2013)
Cr (VI)	98,67%	7	12 jam	Gupta & Balomajumder (2015)
Cr (VI)	99,19%	7	15 jam	Gupta & Balomajumder (2015)
Cr (VI)	99%	2	180 menit	Jeyaseelan & Gupta (2016)
Cr (VI)	98,6891%	3	60 menit	Dewi, dkk (2019)
Cr (VI)	85,25%	2	180 menit	Cherdchoo, dkk (2019)
Cr (VI)	96,7%	3,9	240 menit	Nigam, dkk (2019)

PENYERAPAN LOGAM BERAT OLEH BIOSORBEN AMPAS DAUN TEH TERAKTIVASI DAN TERMODIFIKASI ZAT KIMIA

Dalam penelitian Pratama, dkk (2017), ampas daun teh yang telah disiapkan dicuci dengan air mengalir hingga bersih, kemudian disaring dan dibuang filtratnya. Ampas daun teh yang telah dicuci direndam dalam air panas selama \pm 15 menit dan disaring kembali. Ampas daun teh dijemur di bawah sinar matahari hingga kering, kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 200 mesh. Serbuk ampas daun teh direndam dalam larutan HCl 0,1 N selama \pm 24 jam. Setelah itu disaring dan dibilas menggunakan aquades. Serbuk ampas daun teh yang telah teraktivasi HCl dikeringkan dalam oven hingga beratnya stabil. Biosorben ampas daun teh yang telah teraktivasi HCl ditimbang dengan variasi massa 5; 6,5; dan 10 gram dan direndam dalam 250 mL sampel limbah. Campuran diaduk menggunakan *stirrer* dengan kecepatan konstan pada variasi kontak 10, 20, dan 30 menit, kemudian larutan disaring dan diambil filtratnya untuk dianalisis kandungan logam Fe dan Cu dalam air limbah menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*). Pada metodologi ini penambahan zat kimia tertentu dalam proses pembuatan biosorben berfungsi untuk meningkatkan efisiensi penyerapan logam berat seperti yang terlihat pada **Tabel-2**. Beberapa senyawa kimia yang dapat ditambahkan sebagai aktivator yaitu larutan NaOH, HCl, K₂CO₃, Na₂S, formaldehid, dan H₂SO₄. Dalam metodologi ini ampas daun teh direndam dalam zat pengaktivator untuk menghilangkan zat-zat pengotor yang masih menempel pada permukaan biosorben dan mendegradasi struktur selulosa untuk kemudian bereaksi dengan gugus hidroksil sehingga terbentuk gugus baru. Selain itu, secara umum dalam metodologi ini proses pengeringan atau pengovenan dilakukan pada suhu tinggi untuk memecah struktur selulosa yang dapat menyebabkan pori-pori pada permukaan biosorben terbuka dan luas permukaan biosorben meningkat, sehingga efisiensi penyerapan logam berat akan meningkat. Pemanfaatan biosorben ampas daun teh teraktivasi larutan NaOH mampu menyerap logam berat Zn, Cd, Co, dan Pb. Berdasarkan penelitian Mohammed (2012) biosorben ampas daun teh teraktivasi NaOH mampu menyerap logam Zn, Cd, dan Co dengan efisiensi 87,1%;

90,7%; dan 94,3% pada dosis adsorben 1,5 gr dan kondisi pH 6. Pada pH rendah (di bawah 4) terjadi protonasi yang berlebihan di permukaan adsorben limbah teh dan ini mencegah proses pengikatan antara ion logam dan situs aktif pada permukaan adsorben. Pada pH 4 – 8 ion H^+ dilepaskan dari permukaan adsorben, sehingga jumlah ion logam teradsorpsi meningkat. Sedangkan pada nilai pH di atas 8 proses pertukaran ion dan pembentukan larutan hidroksida menjadi signifikan dalam proses penyerapan ion logam yang menyebabkan penurunan proses adsorpsi.

Selain itu, aktivasi NaOH pada ampas daun teh juga terbukti mampu menyerap logam Pb seperti yang dilakukan oleh Yang dan Cui (2013), dimana berdasarkan hasil analisa SEM biosorben ATTR (*Alkali Treated Tea Residue*) terdiri dari serat dengan pori yang signifikan dan struktur permukaan tidak rata, yang menunjukkan bahwa luas permukaan residu teh hijau meningkat karena pengolahan alkali, sehingga permukaan ATTR lebih kasar daripada teh hijau tanpa perlakuan. Kondisi pH awal suatu larutan dapat mempengaruhi muatan permukaan adsorben, tingkat ionisasi molekul adsorbat dan tingkat disosiasi kelompok fungsional pada situs aktif adsorben, sehingga mempengaruhi kapasitas adsorpsi. Pada pH 2 kapasitas adsorpsi hanya mencapai 1,18 mg/g, kemudian meningkat dengan meningkatnya pH dan tercapai kapasitas maksimal 59,45 mg/g dengan efisiensi 98,54% pada pH 4,5. Namun, setelah itu menurun sangat lambat hingga pH 6 karena logam berat lebih cenderung untuk berikatan dengan permukaan biosorben pada kondisi asam.

Akan tetapi aktivasi NaOH pada biosorben ampas daun teh tidak efektif untuk menyerap logam Cr, hal ini terbukti pada penelitian Nurafriyanti, dkk (2017) dimana efisiensi penyerapannya optimum hanya 13,18% yang terjadi pada kondisi pH 4. Pada pH 5 – 6 kemampuan penyerapan terhadap logam Cr cenderung menurun dan pada kondisi basa pH 7 – 8 proses adsorpsi yang terjadi relatif stabil. Hal ini disebabkan pada kondisi asam akan terbentuk ion H^+ yang mengakibatkan gugus-gugus dalam adsorben mengalami protonasi dan memiliki muatan positif yang reaktif terhadap spesiasi anion dan gugus selulosa dalam ampas teh (OH^-) mengalami deprotonasi yang menjadikannya bermuatan negatif,

sehingga kemampuan adsorpsi meningkat. Rendahnya efisiensi penyerapan Cr ini dikarenakan pada pH netral ion logam dapat mengalami reaksi hidrolisis dalam larutan, sehingga tidak stabil dan menyebabkan kemampuan penyerapan adsorben menurun. Sedangkan pada kondisi basa ion dapat membentuk endapan hidroksida yang mengakibatkan proses adsorpsi terhambat.

Larutan HCl juga dapat berfungsi sebagai aktivator pada biosorben ampas daun teh untuk menyerap logam berat Fe, Zn, dan Cu. Menurut Purwaningsih, dkk (2019) proses aktivasi pada ampas daun teh menggunakan larutan HCl bertujuan untuk menghilangkan zat pengotor pada pori-pori adsorben, sehingga pori-pori terbuka dan proses penyerapan oleh gugus aktif terhadap ion logam tidak terhambat. Larutan HCl dipilih karena mampu merusak jaringan pada tumbuhan yang dapat memperbesar pori-pori pada saat terjadinya kontak antara adsorben dengan adsorbatnya. Selain itu, proses aktivasi ini juga mempengaruhi terbentuknya gugus fungsional pada ampas daun teh seperti gugus amina (C-N), alkena (C=C), karbonil (C=O), alkane (C-H), dan hidroksil (O-H) yang berperan dalam meningkatkan proses penyerapan ion Fe. Pada penelitian ini, proses adsorpsi dilakukan pada pH netral dikarenakan pada kondisi ini besi akan membentuk ion Fe^{2+} yang akan mempermudah proses penyerapannya oleh adsorben, sehingga diperoleh efisiensi penyerapan logam Fe optimum 90,36% pada waktu kontak 35 menit.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Saputri, dkk (2016) aktivasi ampas daun teh menggunakan larutan HCl juga dapat meningkatkan penyerapan ion logam Zn dan Cu hingga mencapai kapasitas penyerapan 41,6667 dan 43,6681 mg/g. Penelitian yang dilakukan oleh Pratama, dkk (2017) menunjukkan bahwa ampas daun teh teraktivasi HCl mampu menyerap logam Cu dan Fe, namun pada penyerapan logam Cu hanya mampu mencapai efisiensi maksimum 72,34%, sedangkan penyerapan logam Fe 94,25%.

Pada aktivasi kimia oleh larutan K_2CO_3 pada ampas daun teh hanya diterapkan untuk penyerapan logam Zn dan Mn yang dilakukan oleh Nugrahani, dkk (2016), berdasarkan penelitian tersebut biosorben ampas daun teh

teraktivasi K_2CO_3 mampu menyerap ion logam Mn dengan efisiensi 89,17%, sedangkan penyerapan Zn hanya 75,29%. Hal ini menunjukkan bahwa biosorben ampas daun teh teraktivasi K_2CO_3 lebih efektif untuk menyerap ion logam Mn dibandingkan Zn.

Mondal (2009) telah melakukan penelitian mengenai pemanfaatan ampas daun teh teraktivasi larutan Na_2S untuk menyerap logam Pb pada kolom unggun *fixed bed* yang menunjukkan kapasitas optimum 0,49 mg/g pada variasi tinggi kolom 0,4 m dan laju pemuatan hidrolis 7,64 m^3/h^2 . Menurut Mondal (2009), hasil penelitiannya terbukti efektif untuk menyerap logam Pb dibandingkan literatur lain pada metode adsorpsi dengan menggunakan kolom unggun *fixed bed*. Selain itu, biosorben ini juga dapat diregenerasi hingga 4 kali pemakaian tanpa mengurangi kemampuan kapasitas penyerapannya.

Proses biosorpsi juga dapat dilakukan dengan mengaktivasi adsorben dengan larutan formaldehid seperti yang dilakukan oleh Shah, dkk (2015) untuk menyerap logam Ni, proses aktivasi ini bertujuan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi karena formaldehid dapat bereaksi dengan gugus hidroksil pada biosorben untuk membentuk gugus asetil dan meningkatkan stabilitas struktural biosorben. Pada penelitian ini efisiensi optimum mencapai 100% pada waktu kontak 90 menit, dosis adsorben 0,13 gr, dan kondisi pH 7. Proses penyerapan ion Ni pada kondisi pH rendah (< 4) terjadi penurunan, karena jumlah ion H^+ dalam larutan melimpah dan bersaing dengan Ni (II) untuk berikatan dengan biosorben. Sedangkan pada pH dari 4 - 7 permukaan biosorben ampas teh bermuatan negatif yang menyebabkan penyerapan terhadap Ni (II) meningkat melalui gaya tarik elektrostatik, dan pada pH > 7 terjadi penurunan kapasitas adsorpsi lagi karena terbentuk endapan logam hidroksida. Sehingga kondisi yang tepat untuk penyerapan logam Ni dengan biosorben teraktivasi larutan formaldehid yaitu pada kondisi pH netral (7).

Pemanfaatan larutan H_2SO_4 sebagai aktivator biosorben ampas daun teh yang dilakukan oleh Duran, dkk (2011) terbukti mampu menyerap logam Cr dengan efisiensi yang tinggi, yaitu 95 - 100%. Berdasarkan analisa SEM, aktivasi H_2SO_4 menyebabkan morfologi struktur

permukaan biosorben menjadi berpori dan menyebabkan luas permukaan biosorben semakin besar. Penambahan H_2SO_4 juga mempengaruhi peningkatan jumlah gugus asam pada permukaan biosorben yang menyebabkan afinitas pengikatan terhadap logam Cr semakin kuat, sehingga proses biosorpsi logam Cr pada permukaan biosorben akan meningkat. Biosorben ini juga dapat diregenerasi hingga 6 kali tanpa mengurangi kemampuan kapasitas penyerapannya.

Sama halnya dengan aktivasi, proses modifikasi juga dapat meningkatkan proses penyerapan logam berat. Wen, dkk (2017) telah melakukan penelitian mengenai proses biosorpsi menggunakan ampas daun teh termodifikasi nanopartikel Fe_3O_4 , dimana proses modifikasi ini menghasilkan gugus karboksil, hidroksi, dan amina yang mampu meningkatkan kapasitas penyerapan logam Cu dan Zn hingga mencapai 95,44 mg/g dan 68,78 mg/g. Selain efisiensinya yang tinggi, biosorben ini juga mudah dalam proses pemisahan magnetiknya dan dapat digunakan kembali dengan hasil yang tetap optimal.

Senyawa kimia lain yang dapat digunakan untuk modifikasi adsorben yaitu *Graphene oxide*. Penelitian yang dilakukan oleh Weng, dkk (2019) menunjukkan bahwa sintesis GO pada ekstrak teh hijau menyebabkan peningkatan jumlah karbon dan penurunan oksigen menjadi 71,7% dan 20,6%. Ini menunjukkan bahwa sintesis hijau RGO menggunakan ekstrak teh hijau berhasil karena terjadi pengurangan gugus fungsional yang mengandung oksigen. Tetapi masih terdapat persentase Si karena komposisi silika sebagai substrat. Pengurangan kelompok yang mengandung oksigen dalam GO oleh polifenol teh dan kafein dalam ekstrak teh hijau dapat meningkatkan kinerja adsorpsi secara signifikan. Efisiensi penyerapan Pb (II) tertinggi diperoleh pada kondisi pH 8 yaitu sebesar 97,2%. Pada pH yang lebih rendah ion H^+ yang terkombinasi dengan gugus fungsional yang mengandung oksigen menghambat proses adsorpsi Pb (II) karena terjadi persaingan pengikatan antara Pb (II) dan H^+ . Namun, ketika kondisi basa ion OH^- meningkat, sehingga polifenol dan kafein berpotensi untuk dikombinasikan dengan OH^- dan efisiensi penyerapan Pb (II) meningkat.

Proses modifikasi ampas daun teh dengan NH_4Cl oleh Shen, dkk (2017) menyebabkan luas permukaan dan volume pori pada biosorben meningkat. Reaksi pada proses modifikasi ini menghasilkan ikatan $\text{C} = \text{O}$ atau ikatan $\text{C} - \text{O}$ dan $\text{C} - \text{Cl}$ yang berperan dalam penyerapan Hg. Pada penelitian ini didapatkan efisiensi optimum sebesar 100% pada penambahan NH_4Cl 5% dan suhu 120 °C.

Selanjutnya Ng, dkk (2013) melakukan modifikasi dengan asam sitrat dan hidrolisis selulosa oleh bakteri *T. reesei* cellulases pada ampas teh yang menunjukkan perubahan struktur diameter partikel yang lebih kecil, yaitu 255,12 μm . Ini artinya, proses modifikasi ini dapat memperluas area permukaan penyerapan. Selain itu, kandungan elemen karbon meningkat dari 61,16% menjadi 70,49% yang dapat meningkatkan pula proses penyerapan logam Cr. Proses adsorpsi optimal terjadi pada pH 1,5 dengan kapasitas 47,67 mg/g, karena ketika pH dalam larutan diturunkan ion H^+ berikatan dengan gugus amino dan karboksil pada permukaan adsorben dengan mudah. Dengan demikian, laju adsorpsi Cr (VI) semakin meningkat. Sedangkan proses adsorpsi menurun secara signifikan ketika pH ditingkatkan.

Pada penelitian Yang, dkk (2016) digunakan larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dalam proses modifikasi biosorben ampas daun teh, metode ini dapat membentuk permukaan yang kasar dan tidak rata pada biosorben. Selain itu, juga dihasilkan gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{COOH}$ yang berperan dalam pertukaran ion saat proses penyerapan logam berat. Proses adsorpsi optimum terjadi pada pH 3 karena dalam kisaran pH 2 - 7 terdapat ion H_3AsO_3 yang melimpah, namun ion tersebut tidak mengalami gaya tarik elektron dengan adsorben. Sehingga tidak menghalangi proses penyerapan adsorben terhadap logam As (III). Ketika pH lebih dari 7 proses penyerapan mengalami penurunan karena ion H_2AsO_3^- secara bertahap mendominasi dan terjadi gaya tolak menolak antara H_2AsO_3^- dan adsorben bermuatan negatif yang mengakibatkan proses penyerapan As(III) menurun. Sedangkan pada pH di atas 8 penyerapan As (III) meningkat yang disebabkan ion Ca^{2+} dalam larutan bertindak sebagai jembatan kationik antara As dengan adsorben yang menghasilkan pembentukan senyawa As-Ca. Sedangkan proses penyerapan minimum logam Ni (II)

terjadi pada pH 3 dan meningkat dari pH 3 - 5. Dalam kisaran pH 2 - 8, keberadaan logam Ni (II) dalam larutan ada sebagai ion Ni^{2+} . Sedangkan pada permukaan adsorben terdapat gugus fungsi seperti $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ yang ditempati oleh ion Ca^{2+} , kemudian digantikan oleh ion Ni^{2+} , sehingga proses adsorpsi Ni^{2+} meningkat. Dari penelitian ini terbukti bahwa modifikasi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mampu meningkatkan proses penyerapan logam Ni dan As dengan kapasitas 0,3116 mg/g dan 0,4212 mg/g, akan tetapi metode ini belum pernah dilakukan untuk penyerapan logam berat lainnya.

Metode aktivasi dan modifikasi kimia oleh zat kimia pada biosorben ampas daun teh mampu meningkatkan luas permukaan dan volume pori, menghilangkan kotoran pada permukaan biosorben, serta mampu membentuk gugus fungsi baru yang dapat meningkatkan efisiensi biosorpsi logam berat. Selain itu, terbukti efisien untuk menyerap logam berat tertentu dan dapat digunakan hingga berulang kali tanpa menurunkan efektivitas penyerapannya. Proses aktivasi dan modifikasi kimia ini terbukti mampu meningkatkan efisiensi penyerapan logam berat Zn, Cu, Cd, Co, Cr, Pb, Fe, Ni, dan Hg dalam air limbah hingga mencapai efisiensi 68,78 - 100%. Namun untuk proses aktivasi dengan larutan NaOH tidak cocok digunakan untuk menyerap Cr karena efisiensinya sangat rendah, yaitu 13,18%. Akan tetapi metode aktivasi dan modifikasi oleh berbagai jenis zat kimia ini tidak dapat diterapkan pada semua jenis logam, karena setiap zat kimia memiliki kemampuan berbeda dalam mengikat logam berat. Selain itu biaya operasional yang dibutuhkan lebih tinggi, serta prosesnya lebih rumit.

Tabel-2 : Kemampuan Penyerapan Logam Berat Oleh Biosorben Ampas Daun Teh Teraktivasi dan Termodifikasi Zat Kimia

Zat Kimia	Logam	Hasil	pH	Waktu Kontak	Referensi
NaOH	Zn	87,1%	6	3 jam	Mohammed (2012)
	Cd	90,7%	4,5	90 menit	Yang & Cui (2013)
	Co	94,3%			
	Pb	98,54%	4	45 menit	Nurafriyanti, dkk (2017)
HCl	Cr	13,18%	-	600 menit	Saputri, dkk (2016)
	Zn	41,667 mg/g	-	30 menit	Pratama, dkk (2017)
	Cu	43,668 mg/g			
		Cu	72,34%	-	35 menit
	Fe	94,25%			
		90,36%	-		

“PEMANFAATAN DAUN TEH SEBAGAI BIOSORBEN LOGAM BERAT DALAM AIR LIMBAH (REVIEW)” (IRVAN, YUSTI DAN KARTIKA)

Zat Kimia	Logam	Hasil	pH	Waktu Kontak	Referensi
K ₂ CO ₃	Zn	75,29%	-	24 menit	Nugrahani, dkk (2016)
	Mn	89,17%			
Na ₂ S	Pb	0,497 mg/g	5,8	-	Mondal (2009)
Formaldehid	Ni	100%	7	90 menit	Shah, dkk (2012)
H ₂ SO ₄	Cr	95 – 100%	-	30 menit	Duran, dkk (2011)
	Cr	438 mg/g	10	30 menit	Ahsan, dkk (2018)
Fe ₃ O ₄	Zn	68,78%	6	60 menit	Wen, dkk (2017)
	Cu	95,44 mg/g			
Graphen Oxide	Pb	97,2%	8	-	Weng, dkk (2019)
NH ₄ Cl	Hg	100%	-	-	Shen, dkk (2017)
Asam sitrat	Cr	47,67 mg/g	1,5	-	Ng, dkk (2013)
Ca(OH) ₂	Ni	0,3116 mg/g	3	-	Yang, dkk (2016)
	As	0,4212 mg/g	7		

DAFTAR PUSTAKA

Abriagni, D.(2011). Optimasi Adsorpsi Krom (VI) Ampas Daun Teh (*Camellia Sinensis* L) Dengan Menggunakan Metode Spektrofotometri. Universitas Negeri Semarang.

Ahsan, M. A., Katla, S. K., Islam, M. T., Hernandez-Viezcas, J. A., Martinez, L. M., Díaz-Moreno, C. A., Lopez, J., Singamaneni, S. R., Banuelos, J., Gardea-Torresdey, J., & Noveron, J. C. (2018). Adsorptive Removal Of Methylene Blue, Tetracycline And Cr(VI) From Water Using Sulfonated Tea Waste. *Environmental Technology and Innovation*, 11(VI), 23–40.

Abriagni, D. (2011). Optimasi Adsorpsi Krom (VI) Ampas Daun Teh (*Camellia Sinensis* L) Dengan Menggunakan Metode Spektrofotometri. Universitas Negeri Semarang.

Ahsan, M. A., Katla, S. K., Islam, M. T., Hernandez-Viezcas, J. A., Martinez, L. M., Díaz-Moreno, C. A., Lopez, J., Singamaneni, S. R., Banuelos, J., Gardea-Torresdey, J., & Noveron, J. C. (2018). Adsorptive Removal Of Methylene Blue, Tetracycline And Cr(VI) From Water Using Sulfonated Tea Waste. *Environmental Technology and Innovation*, 11(VI), 23–40.

Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Walker, G. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. M., & Khraisheh, M. (2013). Influence Of Solution Chemistry On Cr(VI) Reduction And Complexation Onto Date-Pits/Tea-Waste Biomaterials. *Journal of*

Environmental Management, 114, 190–201.

Bajpai, S. K., & Jain, A. (2010). Removal Of Copper(II) From Aqueous Solution Using Spent Tea Leaves (STL) As A Potential Sorbent. *Water SA*, 36(3), 221–228.

Cherdchoo, W., Nithettham, S., & Charoenpanich, J. (2019). Removal Of Cr(VI) From Synthetic Wastewater By Adsorption Onto Coffee Ground And Mixed Waste Tea. *Chemosphere*, 221, 758–767.

Dewi, D. S., Dewi, Z. Z., & Maryono. (2019). Pengaruh Waktu Kontak Dan pH Terhadap Ion Cr (VI) Dalam Limbah Tekstil Menggunakan Bioadsorben Daun Jambu Biji Dan Daun Teh. 5(2), 141–158.

Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Imamoglu, M., & Senturk, H. B. (2011). Tea-Industry Waste Activated Carbon, As A Novel Adsorbent, For Separation, Preconcentration And Speciation Of Chromium. *Analytica Chimica Acta*, 688(1), 75–83.

Gupta, A., & Balomajumder, C. (2015). Simultaneous Adsorption Of Cr(VI) And Phenol Onto Tea Waste Biomass From Binary Mixture: Multicomponent Adsorption, Thermodynamic And Kinetic Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 785–796.

Gusti, D. R., & Wuntu, A. (2018). Adsorpsi Ion Tembaga (II) Menggunakan Ampas Daun Teh Sebagai Adsorben. *Chemistry Progress*, 3(2), 61–64.

Jeyaseelan, C., & Gupta, A. (2016). Green Tea Leaves As A Natural Adsorbent For The Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions. *Air, Soil and Water Research*, 9(Vi), 13–19.

Mohammed, R. R. (2012). Removal of Heavy Metals from Waste Water Using Black Teawaste. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37(6), 1505–1520.

Mondal, M. K. (2009). Removal Of Pb(II) Ions From Aqueous Solution Using Activated Tea Waste: Adsorption On A Fixed-Bed Column. *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3266–3271.

Ng, I. S., Wu, X., Yang, X., Xie, Y., Lu, Y., & Chen, C. (2013). Synergistic Effect Of *Trichoderma Reesei* Cellulases On Agricultural Tea Waste For Adsorption Of Heavy Metal Cr (VI). *Bioresource Technology*, 145, 297–301.

- Nigam, M., Rajoriya, S., Rani Singh, S., & Kumar, P. (2019). Adsorption Of Cr (VI) Ion From Tannery Wastewater On Tea Waste: Kinetics, Equilibrium And Thermodynamics Studies. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 7, Nomor 3).
- Nugrahani, F., Hartini, S., & Kristijanto, A. I. (2016). Nisbah Bobot Karbon Aktif Ampas Teh dan Sabut Kelapa Teroksidasi sebagai Adsorben dalam Pengolahan Limbah Cair Laboratorium Kimia. *ii*, 490–498.
- Nurafriyanti, Prihatini, N. S., & Syaunyah, I. (2017). Pengaruh Variasi Ph Dan Berat Adsorben Dalam Pengurangan Konsentrasi Cr Total Pada Limbah Artifisial Menggunakan Adsorben Ampas Daun Teh. *Jurnal Teknik Lingkungan*, 3(1), 56–65.
- Purwaningsih, L., Rachmaniyah, & Hermiyanti, P. (2019). Penurunan Kadar Besi (II) Pada Air Bersih Menggunakan Ampas Daun Teh Diaktivasi. *17*(2), 92–99.
- Pratama, D. A., Noor, A. M. A., & Sanjaya, A. S. (2017). Efektivitas Ampas Teh Sebagai Adsorben Alternatif Logam Fe Dan Cu Pada Air Sungai Mahakam. *Jurnal Integrasi Proses*, 6(3), 131–138.
- Saputri, Y. L. I. D., Hartini, S., & A. Ign. Kristijanto. (2016). Ampas Kopi Dalam Pengolahan Air Limbah Batik. 209–213.
- Shah, J., Jan, M. R., Ul Haq, A., & Zeeshan, M. (2015). Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies For Sorption Of Ni (II) From Aqueous Solution Using Formaldehyde Treated Waste Tea Leaves. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(3), 301–310.
- Shen, B., Tian, L., Li, F., Zhang, X., Xu, H., & Singh, S. (2017). Elemental Mercury Removal By The Modified Bio-Char From Waste Tea. *Fuel*, 187, 189–196.
- Wan, S., Ma, Z., Xue, Y., Ma, M., Xu, S., Qian, L., & Zhang, Q. (2014). Sorption Of Lead(II), Cadmium(II), And Copper(II) Ions From Aqueous Solutions Using Tea Waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(9), 3629–3635.
- Wasewar, K. L., Atif, M., Prasad, B., & Mishra, I. M. (2009). Batch Adsorption Of Zinc On Tea Factory Waste. *Desalination*, 244(1–3), 66–71.
- Wen, T., Wang, J., Li, X., Huang, S., Chen, Z., Wang, S., Hayat, T., Alsaedi, A., & Wang, X. (2017). Production Of A Generic Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles Decorated Tea Waste Composites For Highly Efficient Sorption Of Cu(II) And Zn(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3656–3666.
- Weng, X., Wu, J., Ma, L., Owens, G., & Chen, Z. (2019). Impact Of Synthesis Conditions On Pb(II) Removal Efficiency From Aqueous Solution By Green Tea Extract Reduced Graphene Oxide. *Chemical Engineering Journal*, 359(October), 976–981.
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y., & Ming, Z. (2016). Mono/competitive Adsorption Of Arsenic (III) And Nickel (II) Using Modified Green Tea Waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 213–221.
- Yang, X., & Cui, X. (2013). Adsorption Characteristics Of Pb (II) On Alkali Treated Tea Residue. *Water Resources and Industry*, 3, 1–10.
- Zuorro, A., & Lavecchia, R. (2010). Adsorption Of Pb(II) On Spent Leaves Of Green And Black Tea. *American Journal of Applied Sciences*, 7(2), 153–159.