

STUDI PEMANFAATAN CANGKANG KUPANG BERAS (*Tellina sp*) SEBAGAI BIOSORBEN UNTUK MENGOLAH AIR LIMBAH YANG MENGANDUNG ION LOGAM TEMBAGA (II)

THE USE OF *Tellina sp* SHELLS AS BIOSORBENT FOR COPPER (II) CONTAINED WASTEWATER TREATMENT

Eko Santoso* dan Siti Isti'anah
Laboratorium Kimia Fisika dan Polimer,
Jurusan Kimia FMIPA-ITS
*e-mail: ekos@chem.its.ac.id

Abstract

Tellina sp (kupang beras) shells which are available in large quantities in Sidoarjo-East Java were ground to produce biosorbent powder for removal of Cu(II) ions from synthetic waste solutions. The removal process of Cu(II) ions was carried out by dynamic adsorption method using a fixed bed column. A quantity of the shell powder was put into the column and Cu (II) ion solution was delivered through bottom-up flow to the column using a pump at a certain flow rate in room temperature. An effluent, which came out from the column, was collected at a certain time interval. The Cu (II) ion concentration in the effluent was measured using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). This research was carried out using varied depth of the shell powder of 2 cm (7.01 g), 2.5 cm (8.11 g), and 3 cm (9.90 g) and varied flow rate: of 0.5 mL/minute, 1.0 mL/minute, and 1.5 mL/minute. This research resulted in adsorption capacity of the shell powder increased with the increase of bed depth. At 1 mL/minute of flow rate the adsorption capacities were of 19.14, 21.89, and 22.82 mg/g for 2, 2.5, and 3 cm respectively of bed depth. The adsorption capacity also increased with the increase of flow rate, i.e., 14.36, 21.89, and 22.39 mg/g for 0.5, 1.0, and 1.5 of flow rate for 2.5 cm of bed depth respectively. Service time (t_b) and volume treated (V_b) for 10 % of Cu (II) ions in the effluent increased also with bed depth by correlation coefficient of 0.9998. At bed depth of 2 cm, 2.5 cm, and 3 cm at flow rate of 1.0 mL/minute the service time was 10.86, 16.41, and 21.73 hours at 0.65, 0.98, and 1.30 L of volume treated. At the initial stage of research, pH of influent is 4 and the final value of effluent after treated process of the column is 7. After the treatment process, the shell powder loaded Cu (II) ions were regenerated using 0.01 N of EDTA disodium solutions at pH 9. For biosorbent column of 2.5 cm bed depth at flow rate of 1.0 mL/minute needed 160 hours of service time or 9.6 L of EDTA solutions for column regeneration.

Keywords: seashells, biosorption, Cu(II) ion

1. PENDAHULUAN

Air limbah yang berasal dari perindustrian dan pertambangan merupakan salah satu sumber utama polutan logam berat. Logam berat sangat membahayakan bagi kesehatan manusia jika konsentrasinya melebihi ambang batas yang diijinkan berdasarkan standar baku mutu. Meskipun konsentrasi logam berat belum melebihi batas ambang, keberadaannya tetap memiliki potensi yang berbahaya untuk jangka waktu yang panjang. Hal ini dikarenakan logam berat bersifat akumulatif

dalam sistem biologis. Oleh karena itu, pada saat ini lembaga pemerintahan memberikan perhatian yang serius pada limbah industri sebelum dibuang ke perairan terbuka (Quek *et al.*, 1998).

Logam tembaga (Cu) adalah salah satu jenis logam berat yang banyak digunakan dalam industri listrik, fungisida, dan cat anti *fouling*. Tembaga termasuk logam esensial yang dibutuhkan dalam aktifitas metabolisme organisme, namun berada dalam celah sempit antara esensialitasnya dan toksisitasnya (Fatoki *et al.*,

2002). Kadar Cu yang aman dalam air minum ditetapkan sebesar 1,5-2 mg/L (www.wikipedia.org). Jika logam tembaga (Cu) terinjeksi ke dalam tubuh manusia dalam konsentrasi tinggi dapat menyebabkan keracunan, kanker, dan memicu terjadinya oksidasi (Schmuhl *et al.*, 2001).

Berbagai metoda telah dikembangkan untuk memisahkan logam berat yang berasal dari air limbah. Metoda tersebut antara lain dengan pengendapan kimia, filtrasi mekanik, penukar ion, elektrodposisi, oksidasi-reduksi, sistem membran, dan adsorpsi fisik. Masing-masing metoda tersebut secara inheren mempunyai kelebihan dan keterbatasan. Sebagai contoh, filtrasi dan pengendapan kimia merupakan metoda yang efektif dan murah untuk memisahkan logam berat dengan konsentrasi tinggi. Namun metoda ini menjadi sangat tidak efektif apabila konsentrasi logam berat sangat kecil. Khusus ion tembaga, proses pemisahan yang biasa digunakan saat ini adalah dengan metoda pengendapan tembaga hidroksida dengan proses "liming". Namun, proses ini masih menyisakan ion tembaga dalam kadar yang cukup tinggi dan masih berpotensi menimbulkan masalah. Beberapa tahun terakhir telah banyak dilakukan penelitian seputar polimer alam (biopolimer) yang mampu mengikat logam berat melalui pembentukan senyawa kompleks. Biopolimer dapat berfungsi sebagai biosorben untuk memisahkan logam berat yang berasal dari air limbah meskipun konsentrasinya sangat rendah (Schmuhl *et al.*, 2001).

Kupang beras atau kupang putih (*Tellina sp*) termasuk hewan moluska dari jenis kerang bercangkang ganda (*bivalve*) yang sudah tidak asing bagi masyarakat Jawa Timur, khususnya di Surabaya, Sidoarjo, dan sekitarnya. Daging hewan tersebut biasa dimasak dan dimakan bersama lontong, yang terkenal dengan nama "Lontong Kupang". Ketika daging hewan ini dimasak, cangkang atau kulit luar hewan ini biasanya dibuang dan menjadi limbah. Meskipun tidak ada data

kuantitatif yang tertulis, jumlah limbah cangkang kupang yang dihasilkan pasti sangat besar karena "Lontong Kupang" adalah makanan yang setiap hari dijual di warung makanan. Namun, pemanfaatan dari limbah cangkang kupang beras ini belum dilakukan kecuali hanya untuk pengeras jalan yang ber-lumpur di daerah perkampungan bekas per-sawah.

Hewan moluska memiliki cangkang yang mengandung senyawa biopolimer khitin (Kumar, 2000). Cangkang kupang mengandung sekitar 98% kalsium karbonat dan 2% kandungan organik, termasuk khitin (Fernandez, 2002). Kandungan khitin membuktikan bahwa cangkang kupang dapat digunakan sebagai biosorben logam berat dalam larutan. Keberadaan sejumlah besar kalsium karbonat menunjukkan bahwa cangkang kupang bersifat basah yang diharapkan dapat menetralsir sifat asam dari ion hidrogen yang dilepaskan pada saat proses adsorpsi logam (Santoso dan Juwono, 2007). Penelitian ini akan mengkaji pemanfaatan cangkang kupang sebagai biosorben bagi ion Cu (II) dalam air limbah. Hal tersebut dilakukan dengan mengukur kapasitas adsorpsi cangkang kupang terhadap Cu (II). Pengukuran adsorpsi ini dilakukan pada sistem kolom katil tetap (*fixed bed coloumn*) menggunakan larutan Cu (II) sebagai air limbah sintetik.

2. METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian meliputi cangkang kupang yang diambil dari Balongdowo, Sidoarjo. Selain itu juga digunakan padatan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a., padatan disodium-EDTA p.a., padatan NaOH p.a., HCl pekat, HNO_3 pekat, kertas pH, akuades, dan akua demineralisasi.

Peralatan yang digunakan meliputi seperangkat alat *up flow fixed bed coloumn* yang terdiri atas kolom berdiameter 1 cm, panjang 20 cm, *glass wool*, *glass beads* (manik-manik kaca), dan pompa. Alat *up flow fixed bed*

column dapat ditunjukkan secara skematik pada Gambar 1. Pada penelitian ini juga digunakan bak plastik 5 L, labu ukur 1000 mL, 250 mL, dan 100 mL, gelas beker 250 mL, pipet tetes, pipet volum, dan botol semprot. Selain itu juga digunakan alat penggiling (*ball mill*), ayakan 40 mesh, spektroskopi infra-merah dan serapan atom, serta neraca analitik.

Prosedur Percobaan

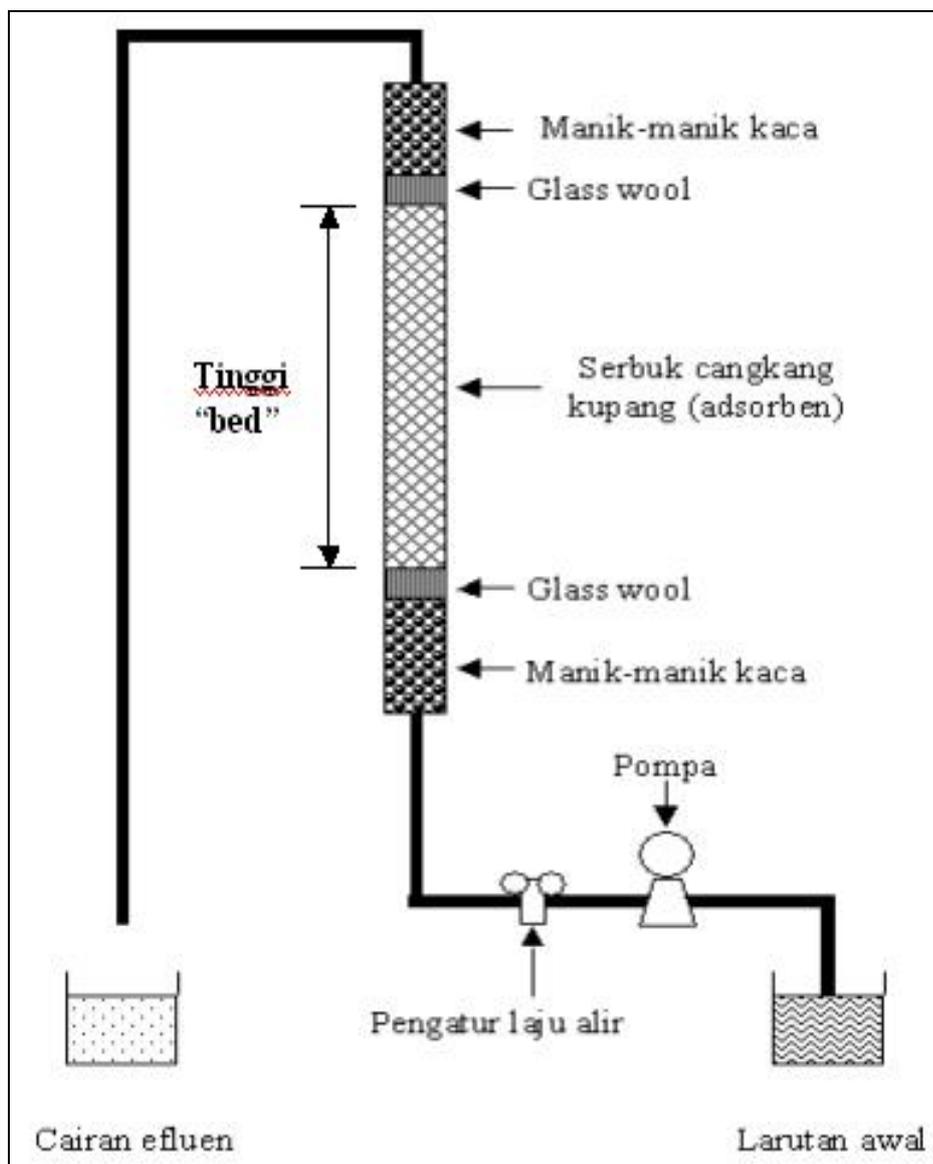
Pembuatan Kolom Biosorben

Cangkang kupang dicuci dengan akuades sampai bersih, dikeringkan di bawah sinar matahari, dan digiling dengan “*ball mill*”. Kemudian cangkang, yang telah dihaluskan,

diayak dengan ayakan 40 mesh sehingga diperoleh serbuk cangkang kupang. Serbuk cangkang kupang ditimbang dengan neraca analitik dan dimasukkan ke dalam kolom sehingga diperoleh kolom biosorben dengan tinggi *bed* tertentu (lihat Gambar 1). Pada penelitian ini dibuat variasi tinggi *bed*, sebesar 2; 2,5; dan 3 cm.

Proses Adsorpsi dengan Kolom Biosorben

Sejumlah padatan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ditimbang dengan neraca analitik dan dilarutkan dengan air demineralisasi sehingga diperoleh larutan ion Cu^{2+} 100 mg/L. Larutan ini adalah larutan awal dengan konsentrasi C_0 .



Gambar 1. Skema Peralatan untuk Proses Adsorpsi

Proses adsorpsi dilakukan dengan cara memompa larutan awal ke dalam kolom biosorben dengan laju alir tertentu. Larutan yang telah melalui kolom biosorben akan keluar dari kolom sebagai efluen. Waktu ketika efluen keluar pertama kali disebut sebagai waktu $t=0$. Setelah waktu t tertentu efluen yang keluar dicuplik dan kadar logam Cu dalam efluen dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA). Pencuplikan dilakukan setiap 5 jam dan dihentikan setelah kadar logam Cu dalam efluen sama dengan larutan awal. Kondisi tersebut menandakan bahwa biosorben dalam kolom telah jenuh dengan ion logam Cu^{2+} . Kadar logam Cu dalam efluen pada waktu t tertentu disimbolkan C_t . Dengan membuat alur C_t/C_0 versus t (waktu pencuplikan) akan diperoleh kurva *breakthrough*. Pada penelitian ini, proses adsorpsi dilakukan dengan variasi laju alir 0,5; 1,0; 1,5 mL/menit.

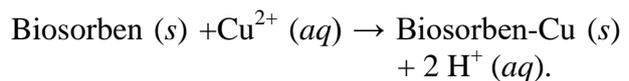
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penampakan Secara Fisik

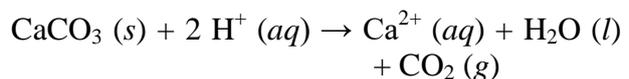
Sebelum proses adsorpsi, serbuk cangkang kupang dalam kolom berwarna putih. Setelah proses adsorpsi, serbuk cangkang kupang dalam kolom berwarna biru, sama dengan warna larutan awal yang mengandung ion logam Cu^{2+} . Perubahan warna pada serbuk cangkang kupang tersebut telah menunjukkan terjadinya proses adsorpsi ion logam Cu^{2+} ke dalam serbuk cangkang kupang.

Nilai pH larutan awal yang mengandung ion Cu^{2+} sekitar 4 (diukur dengan kertas pH universal). Setelah proses adsorpsi, pH larutan efluen yang keluar dari kolom sekitar 7. Hal ini berbeda dengan pH efluen yang dihasilkan dari proses adsorpsi ion logam Cu^{2+} oleh khitosan, di mana pH efluen menjadi sekitar

3,5 dan pH larutan awal sekitar 4 (Santoso dan Juwono, 2007). Dua fenomena telah terjadi dalam penelitian ini. Fenomena pertama, yaitu proses adsorpsi ion logam Cu^{2+} oleh serbuk cangkang kupang yang disertai pelepasan ion H^+ . Hal ini dikarenakan proses adsorpsi terjadi dengan prinsip pertukaran ion (*ion exchange*), sebagaimana yang diusulkan oleh peneliti-peneliti terdahulu (Kalyani *et al.*, 2005; Verbych *et al.*, 2005; Schmuhl, 2001). Reaksi pertukaran ion tersebut secara skematik dapat ditulis sebagai berikut:



Fenomena ke dua, yaitu reaksi netralisasi larutan setelah proses adsorpsi. Reaksi ini terjadi antara ion H^+ (hasil pertukaran ion) dengan CaCO_3 yang terdapat dalam serbuk cangkang kupang. Reaksi netralisasi tersebut dapat ditulis sebagai berikut:



Jadi selama proses adsorpsi akan terjadi pelarutan CaCO_3 yang akan menurunkan jumlah atau massa biosorben serbuk cangkang kupang dalam kolom.

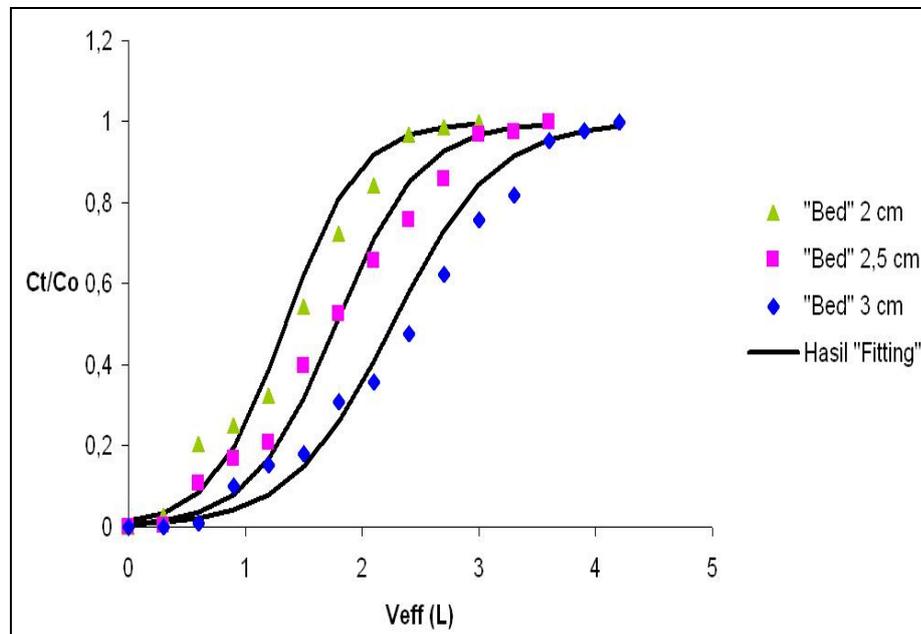
Kurva *Breakthrough* pada Proses Adsorpsi Pengaruh Tinggi Bed

Kurva *breakthrough* yang diperoleh selama proses adsorpsi dengan variasi tinggi *bed* ditunjukkan pada Gambar 2. Titik-titik pada Gambar 2 adalah data yang diperoleh secara eksperimental selama proses adsorpsi. Garis halus (*smooth line*) adalah hasil perhitungan dengan cara *fitting* menggunakan model Thomas, yang secara matematik dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_T}{Q} (q_0 W - C_0 V_{ef}) \right]} \quad \text{atau} \quad \frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[k_T \left(\frac{q_0 W}{Q} - C_0 t \right) \right]}$$

di mana C_0 dan C_t adalah konsentrasi ion logam Cu^{2+} (mg/L) dalam larutan awal dan dalam efluen setelah waktu t (jam). Q adalah laju alir larutan masuk kolom (L/jam) dan w massa serbuk cangkang kupang dalam kolom

dengan tinggi *bed* tertentu. q_0 adalah kapasitas adsorpsi (mg/g) dan k_T tetapan laju Thomas (L/g.jam). Beberapa parameter model Thomas hasil *fitting* dari kurva *breakthrough* dengan variasi tinggi *bed* ditunjukkan dalam Tabel 1.



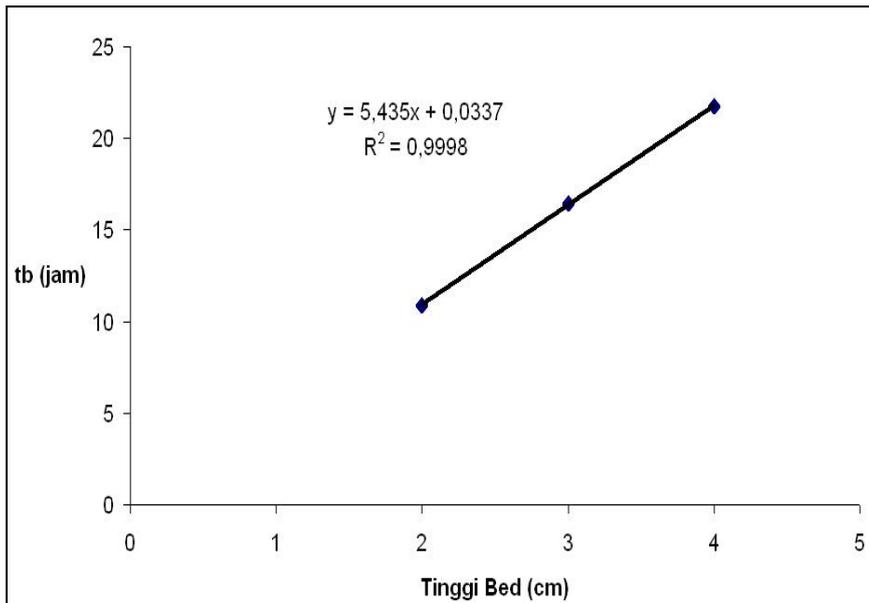
Gambar 2. Perbandingan Kurva *Breakthrough* Hasil *Fitting* dengan Model Thomas dan Kurva *Breakthrough* dari Data Proses Adsorpsi untuk Tinggi *Bed* 2 cm, 2,5 cm, dan 3 cm dengan Laju Alir 1,0 mL/menit dan Konsentrasi Awal Larutan Ion Cu^{2+} 100 mg/L.

Tabel 1. Pengaruh Tinggi *Bed* terhadap Beberapa Parameter Model Thomas dari Hasil *Fitting*.

Tinggi <i>Bed</i> (cm)	k_T (L/g.jam)	q_0 (mg/g)	t_b (jam)	V_b (L)
2	1,911	19,138	10,863	0,652
2,5	1,669	21,887	16,419	0,985
3	1,380	22,819	21,733	1,304

Pada Tabel 1, kapasitas adsorpsi (q_0) serbuk cangkang kupang mengalami peningkatan dengan meningkatnya tinggi *bed*. Peningkatan tinggi *bed* telah menurunkan nilai tetapan laju Thomas (k_T). Artinya, volume larutan (L) yang diolah per jam per gram biosorben semakin menurun dengan semakin tingginya *bed*. Selain itu, waktu yang dibutuhkan untuk mengolah larutan menjadi lebih panjang dan volume larutan yang berhasil diolah juga lebih banyak. Hal ini terlihat dari nilai t_b dan V_b yang semakin besar, yakni waktu olah dan volume larutan terolah saat efluen yang keluar

dari kolom telah mengandung ion logam Cu^{2+} sebesar 10% dari konsentrasi larutan awal, yakni sebesar 10,0 mg/L. Korelasi linear antara waktu olah t_b dengan tinggi *bed* Z mempunyai koefisien korelasi R^2 yang sangat baik, yaitu 0,9998, seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Hal ini sangat cocok dengan prediksi model BDST (*Bed Depth Service Time*) yang sering juga digunakan untuk menganalisis kurva *breakthrough* oleh banyak peneliti (Lodeiro *et al.*, 2006; Kumar dan Bandyopadhyay, 2006; Taty-Costodes *et al.*, 2005; Vijayaraghavan *et al.*, 2004; Planas, 2002).

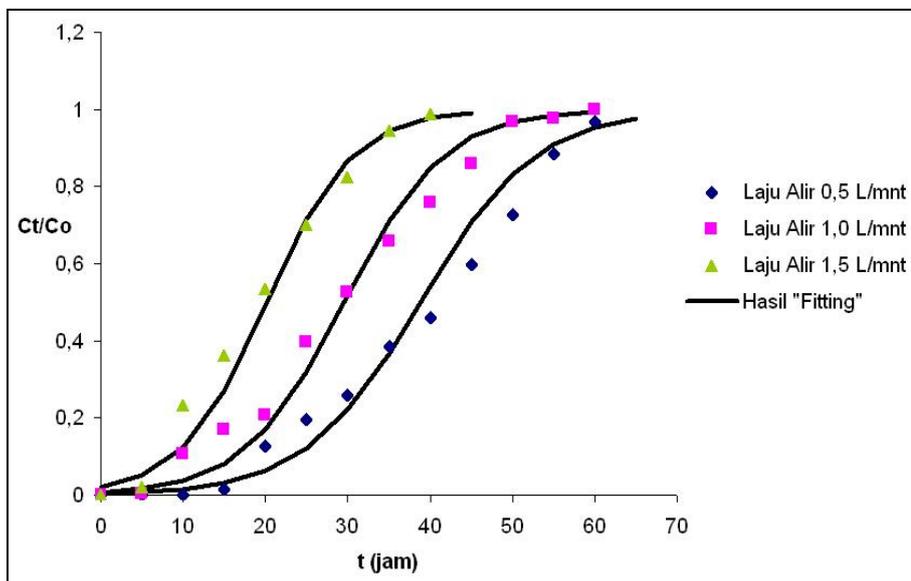


Gambar 3. Korelasi Linear antara Tinggi Bed (Z) dan Waktu Olah (t_b)

Pengaruh Laju Alir

Pengaruh laju alir terhadap proses adsorpsi dapat dilihat dari kurva *breakthrough* pada

Gambar 4 dan beberapa parameter model Thomas pada Tabel 2 yang diperoleh dengan cara *fitting*.



Gambar 4. Perbandingan Kurva *Breakthrough* Hasil *Fitting* dengan Model Thomas dan Kurva *Breakthrough* dari Data Proses Adsorpsi untuk Laju Alir 0,5; 1,0; dan 1,5 mL/menit dengan Tinggi Bed 2,5 cm dan Konsentrasi Awal Larutan Ion Cu^{2+} 100 mg/L.

Tabel 2. Pengaruh Laju Alir Larutan Masuk Kolom Terhadap Beberapa Parameter Model Thomas dari Hasil *Fitting*.

Laju Alir (L/mnt)	k_T (L/g.jam)	q_0 (mg/g)	t_b (jam)	V_b (L)
0,5	1,4350	14,3614	23,5120	0,7054
1,0	1,6690	21,8867	16,4187	0,9851
1,5	1,9160	22,3981	8,7154	0,7844

Pada Tabel 2 tampak bahwa peningkatan laju alir mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi q_0 , meningkatkan tetapan laju Thomas, menurunkan waktu olah. Namun, volume terolah tertinggi dihasilkan pada laju alir 1,0 mL/menit. Sedangkan, selisih q_0 hasil laju alir 1,0 dan 1,5 mL/menit tidak terlalu besar. Oleh karena itu, jika tujuan proses pengolahan alir limbah adalah untuk menghasilkan volume limbah terolah yang paling besar, maka laju alir 1,0 mL/menit merupakan laju terbaik di antara ketiga laju alir yang diamati dalam penelitian ini.

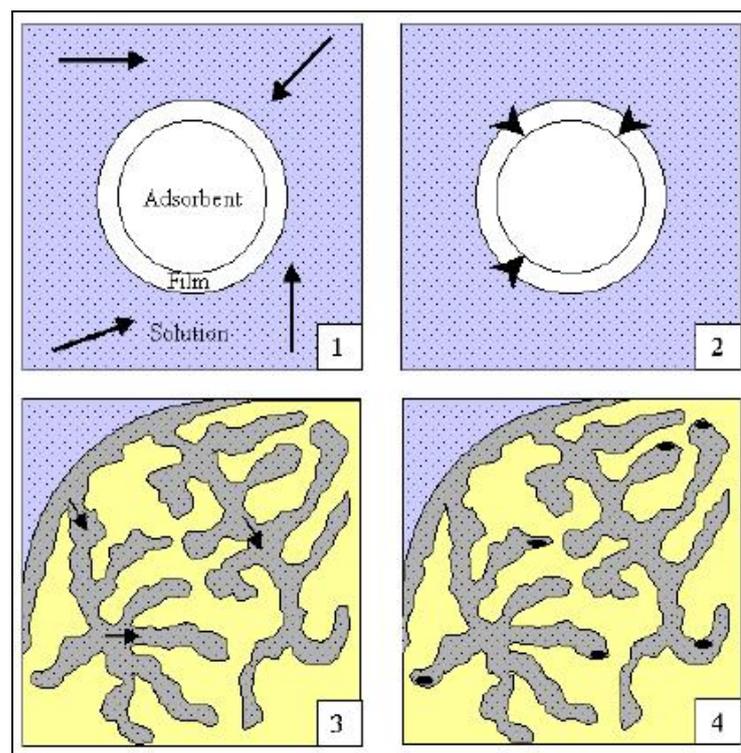
Peningkatan laju alir mampu meningkatkan nilai kapasitas adsorpsi serbuk cangkang kupang. Hal ini dapat terjadi karena serbuk cangkang kupang adalah material yang sangat berpori (*porous material*) dan mayoritas mengandung CaCO_3 . Pada Gambar 5 ditunjukkan tahapan proses adsorpsi pada material berpori, dimana proses adsorpsi sangat ditentukan oleh proses difusi adsorbat (dalam hal ion Cu^{2+}) atau transfer massa

intrapartikel di dalam pori-pori partikel adsorben (tahap 3), sebelum pada akhirnya adsorbat terikat pada situs aktif di dalam pori-pori partikel adsorben (tahap 4) (Planas, 2002).

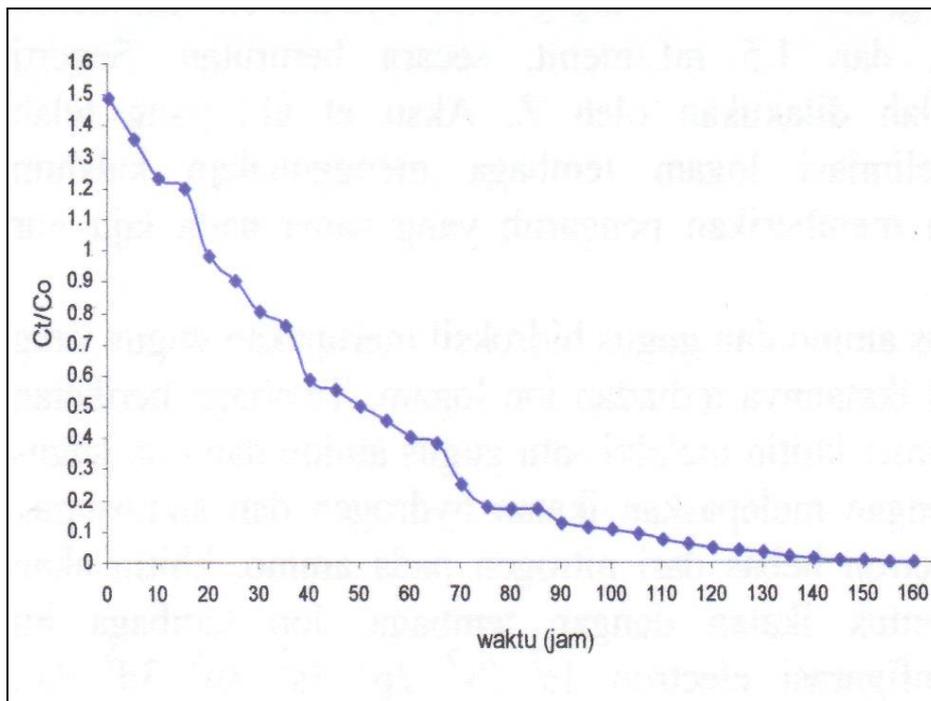
Laju alir yang tinggi dapat menekan banyak ion logam untuk menerobos pori-pori partikel adsorben sehingga lebih banyak pula ion logam yang sampai dan terikat pada situs aktif.

Regenerasi Biosorben dalam Kolom

Regenerasi biosorben dalam kolom sangat diperlukan agar biosorben yang jenuh dengan adsorbat (ion logam) dapat digunakan kembali. Pada penelitian ini regenerasi dilakukan dengan larutan disodium EDTA 0,01 N pH 9 dengan laju alir 1,0 mL/menit. Kolom yang diregenerasi adalah kolom dengan tinggi *bed* 2,5 cm hasil proses adsorpsi ion logam dengan laju alir 1,0 mL/menit dan konsentrasi larutan awal 100 mg/L. Hasil proses regenerasi dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 5. Tahapan Difusi Ion Logam (Adsorbat) dari Larutan Hingga ke dalam Pori-pori Partikel Adsorben Menuju Situs Aktif.



Gambar 6. Kurva Regenerasi Kolom Bisorben Cangkang Kupang dengan Larutan Disodium EDTA 0,01 N dengan Laju Alir 1 mL/menit (Tinggi *Bed* yang Diregenerasi 2,5 cm (8,11 g), Laju Alir Proses Adsorpsi 1 mL/menit dengan Konsentrasi Larutan Awal 100 mg/L).

Hasil proses regenerasi menunjukkan bahwa biosorben benar-benar bebas dari ion logam Cu^{2+} setelah proses regenerasi selama 160 jam dan membutuhkan larutan EDTA 0,01 N sebanyak 9,6 L. Hal ini menunjukkan bahwa regenerasi biosorben cukup sulit dilakukan karena ion logam Cu^{2+} terikat cukup kuat secara kimiawi, dengan ikatan kompleks koordinasi, pada gugus fungsi yang terdapat di dalam serbuk cangkang kupang. Ikatan ini dapat dianalogikan dengan ikatan antara ion Cu^{2+} dengan gugus fungsi dalam khitosan yang telah diterangkan dalam berbagai penelitian (Kalyani *et al.*, 2005; Verbych *et al.*, 2005; Schmuhl, 2001). Setelah proses regenerasi, biosorben dikeluarkan dari kolom, dicuci hingga netral, dikeringkan, dan ditimbang. Massa biosorben setelah proses regenerasi tinggal 6,96 g. Telah terjadi pengurangan massa biosorben sebanyak 1,15 g. Hal ini dapat terjadi akibat pelarutan CaCO_3 selama proses adsorpsi akibat reaksi antara CaCO_3 dengan ion H^+ (yang dihasilkan dari reaksi pertukaran ion dengan ion Cu^{2+}) sehingga pH efluen menjadi netral.

Kelayakan Cangkang Kupang sebagai Biosorben

Kelayakan cangkang kupang sebagai biosorben dapat dikaji melalui studi banding kapasitas adsorpsi, antara cangkang kupang dan beberapa adsorben alami lainnya terhadap ion logam Cu^{2+} . Kapasitas adsorpsi terhadap ion Cu^{2+} dari sekam padi sebesar 1,98 mg/g (dengan metoda Thomas dengan C_0 : 14,82 mg/L dan laju alir 3,6 mL/menit) (Han *et al.*, 2005). Kapasitas adsorpsi clinoptilolite zeolite, serbuk gergaji, abu terbang, dan charbazite zeolite masing-masing adalah 1,64-3,60; 13,9; 1,39; 5,1 mg/g (dengan metoda Langmuir) (Babel dan Kurniawan, 2003). Kapasitas adsorpsi biomassa *Padina* sp 0,80 mmol/g setara dengan 52,3 mg/g (Kaewsarn, 2002). Kapasitas adsorpsi cangkang kupang terhadap ion Cu^{2+} adalah 14,4-22,8 mg/g, yang menunjukkan bahwa cangkang kupang cukup layak sebagai biosorben alternatif bagi ion Cu^{2+} . Selain itu cangkang kupang juga mempunyai keunikan, selain mampu menghilangkan ion logam Cu^{2+} dari air limbah juga mampu menetralkan pH air limbah yang telah diolah.

4. KESIMPULAN

Cangkang kupang layak untuk dimanfaatkan sebagai biosorben yang melimpah dan murah, untuk mengolah air limbah yang mengandung ion logam Cu^{2+} dan sekaligus mampu menetralkan pH air limbah yang telah diolah. Kapasitas adsorpsi cangkang kupang terhadap ion logam Cu^{2+} bervariasi tergantung tinggi *bed* biosorben dan laju alir larutan yang masuk ke dalam kolom. Kapasitas adsorpsi cangkang kupang meningkat dengan meningkatnya tinggi *bed* biosorben dan dengan meningkatnya laju alir larutan yang masuk ke dalam kolom. Biosorben yang telah jenuh mengikat ion logam Cu^{2+} dapat diregenerasi kembali menggunakan larutan disodium EDTA 0,01 N pH 9 hingga benar-benar terbebas dari ion Cu^{2+} .

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan banyak terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM), Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), yang telah menyediakan dana sehingga penelitian ini dapat terlaksana.

DAFTAR PUSTAKA

- Babel, S. dan Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazardous Mat.* B97. 219-2433.
- Fatoki, O.S., Lujiza, N., dan Ogunfowokan, A.O. (2002). Trace metal pollution in Umtata River", *Water SA.* 28 (2). pp. 183-189.
- Fernandez, M.S. dan Arias, J.L. (2002). Biomimetic processes through the study of mineralized shell. *CIMAT Universida de Chile, Chili.*
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., dan Liu, H. (2005). Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed bed column. *B133.* pp. 262-268.
- Kaewsarn, P. (2002). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina sp.* *Chemosphere.* 47. 1081-1085.
- Kalyani, S., Priya, J.A., Rao, P.S., dan Krishnaiah, A. (2005). Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Separation Science and Technology.* 40. pp. 1483-1495.
- Kumar, M.N.V. (2000). A Review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers.* 46. pp. 1-27.
- Kumar, U. dan Bandyopadhyay, M. (2006). Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk. *J. Hazardous Mat.* B129. pp. 253 – 259.
- Lodeiro, P., Herrero, R., dan Sastre de Vicente, M.E. (2006). The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed bed column. *J. Hazardous Mat.* B137. pp. 1649-1655.
- Planas, M.R. (2002). Development of technique based on natural polymers for the recovery of precious metals. *Tesi Doctoral, Departament d'Enginyeria Quimica, Universitat Politecnica de Catalunya.*
- Quek, SY., Wase, DAJ., dan Forster, CF. (1998). The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA.* 24 (3). pp. 251-256.
- Santoso, E. dan Juwono, H. (2007). Adsorpsi logam berat dari limbah sintetik pada kolom membran komposit selulosa-khitosan berikat silang dalam system dinamik. Laporan Penelitian, Lembaga

Penelitian dan Pengabdian kepada masyarakat (LPPM) ITS, Surabaya.

Schmuhl, R., Krieg, H.M., dan Keizer, K. (2001). Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by Chitosan: Kinetics and Equilibrium Studies. *Water SA*. 27(1).pp.79-86.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., dan Ho, Y. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed bed column. *J. Hazardous Mat.* B123. pp. 135-144.

Verbych, S., Bryk, M., dan Chornokur, G. (2005.). Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions by Chitosan Adsorption. *Separation Science and Technology*. 40. pp. 1749–1759.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., dan Velan, M. (2004). Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *J. Hazardous Mat.* B113. pp. 223-230.

www.wikipedia.org, "Copper", *wikipedia*, the free encyclopedia.htm.