

Modifikasi Biochar Dengan Belerang Dapat Membantu Mengurangi Mobilitas Merkuri Dan Meningkatkan Stabilisasi Kesehatan Tanah

Eny Dyah Yuniwati¹, Ermanu Azizul Hakim, ²

Universitas Wisnuwardhana / Malang

² Program Profesi Insinyur, Universitas Muhammadiyah Malang, Jl. Raya Tlogomas 246 Malang

Kontak Person:

Eny Dyah Yuniwati

Jl. Danau Sentani No 99 Malang

E-mail: nieyuniwati@gmail.com

Abstrak

Teknologi biochar yang dimodifikasi dengan belerang menawarkan potensi sebagai metode remediasi tanah yang ramah lingkungan dan efektif untuk mengatasi kontaminasi merkuri. Biochar memiliki luas permukaan yang besar, morfologi yang sangat porous, dan gugus fungsional yang berpotensi untuk mengurangi mobilitas merkuri. Selain itu, hasil penelitian menunjukkan bahwa biochar sekam padi yang dimodifikasi dengan belerang mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi merkuri secara signifikan dan mengurangi konsentrasi merkuri dalam tanah yang terkontaminasi. Oleh karena itu, biochar, khususnya biochar sekam padi yang dimodifikasi dengan belerang, dapat dianggap sebagai metode remediasi tanah yang ramah lingkungan dan efektif untuk mengatasi kontaminasi merkuri. Metode penelitian yang di gunakan adalah percobaan eksperimental, menggunakan biochar sekam padi yang dimodifikasi dengan unsur S yang dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi Hg²⁺ biochar sebesar ~73%, menjadi 67,11 mg/g. Biochar sekam padi yang dimodifikasi dengan S pada dosis perlakuan 1%, 2%, dan 5% (berat kering) dapat mengurangi Hg yang tersedia secara bebas dalam lindi TCLP sebesar 95,4%, 97,4%, dan 99,3%, dibandingkan dengan tanah yang tidak diberi perlakuan. Biochar sekam padi yang tidak dimodifikasi mampu mengurangi konsentrasi Hg sebesar 94,9%, 94,9%, dan 95,2% ketika diaplikasikan pada tingkat dosis perlakuan yang sama. Biochar sekam padi yang dimodifikasi dengan S memiliki potensi sebagai metode remediasi tanah yang ramah lingkungan dan efektif meningkatkan pertumbuhan tanaman. Dalam jangka panjang, biochar mampu memperbaiki sifat fisik, kimia, dan biologi tanah, serta memiliki kemampuan untuk menyerap logam berat, meningkatkan pH tanah, meningkatkan kemampuan meretensi air, meningkatkan kandungan karbon total tanah dan yang semuanya dapat membantu mengurangi kontaminasi merkuri dalam tanah.

Kata kunci: Modifikasi, Biochar, Belerang, Merkuri, Stabilisasi, Kesehatan, Tanah

1. PENDAHULUAN

1.1 Permasalahan Penelitian.

Merkuri telah menjadi perhatian selama berabad-abad karena risiko serius yang ditimbulkannya. Merkuri terdaftar sebagai salah satu dari 'sepuluh bahan kimia utama yang menjadi perhatian' oleh WHO. Emisi Hg antropogenik berasal dari berbagai sumber, termasuk pembakaran batu bara, industri lokal, dan proses industri kimia. Pada tahun 2018, PBB memperkenalkan 'Konvensi Minamata tentang Merkuri' untuk melindungi kesehatan manusia dan lingkungan. Kontaminasi tanah oleh Hg telah menyebabkan penyerapan Hg pada tanaman pertanian, termasuk padi, yang kemudian dapat berdampak pada kesehatan manusia. Oleh karena itu, mediasi ulang lahan diperlukan ketika kontaminasi Hg mencapai tingkat risiko yang tidak dapat diterima terhadap kesehatan atau lingkungan yang lebih luas.

Teknologi remediasi tradisional seperti pengolahan termal dan pencucian tanah seringkali tidak mampu mencapai target pembersihan yang diamanatkan, dan pencucian tanah dianggap tidak dapat diterapkan pada banyak tanah lapisan atas karena kandungan bahan organik dan lanau/lempung yang tinggi. Oleh karena itu, perlu dikembangkan bahan penyerap aktif yang dapat menstabilkan Hg di dalam tanah yang terkontaminasi secara kimiawi. Teknologi remediasi hijau yang sedang berkembang termasuk teknologi mal, aplikasi mikroorganisme untuk volatilisasi Hg, biosorpsi Hg, dan cara-cara lain untuk melumpuhkan Hg. Imobilisasi Hg secara simultan dapat meminimalkan risiko kesehatan dan meminimalkan dampak lingkungan secara keseluruhan. Remediasi solidifikasi/stabilisasi dicapai dengan pengikatan fisik/enklosur atau reaksi kimia/sorpsi, melalui pereaksi yang dicampurkan ke dalam tanah yang terkontaminasi, baik secara in-situ maupun ex-situ

Teknologi remediasi hijau sedang dikembangkan untuk mengatasi kontaminasi tanah oleh Hg. Salah satu teknologi yang sedang dikembangkan adalah modifikasi permukaan bahan stabilisasi dengan S atau senyawa S seperti gas-gas SO₂, dan CS₂ untuk meningkatkan kapasitas penyerapan Hg. Penambahan S yang terikat di permukaan dapat membentuk sulfida merkuri HgS(s) (cinnabar) dan meningkatkan penyerapan Hg. Namun, HgS dapat diserap oleh bakteri pereduksi sulfat dan dimetilasi dalam lingkungan anoksik. Oleh karena itu, perlu dikembangkan bahan penyerap aktif yang dapat menstabilkan Hg di dalam tanah yang terkontaminasi secara kimiawi.

Penggunaan bahan stabilisasi yang dimodifikasi dengan S telah terbukti dapat meningkatkan kapasitas penyerapan Hg, terbukti dengan analisis spektrum struktur dekat tepi serapan sinar-X (XANES). Meskipun demikian, kepraktisan biochar yang dimodifikasi dengan S masih belum pasti karena kurangnya data eksperimental. Selain itu, biaya ekonomi dan lingkungan yang tinggi dari bahan penyerap, serta toksisitas lingkungan dari bahan kimia pengubah S yang khas, menjadi hambatan dalam penerapannya pada tanah yang terkontaminasi Hg di area yang luas. Oleh karena itu, perlu terus dikembangkan bahan penyerap aktif yang efektif dan ramah lingkungan untuk menstabilkan Hg di dalam tanah yang terkontaminasi secara kimiawi.

1.2 Wawasan Dan Rencana Pemecahan Masalah

Penelitian ini dimulai untuk memberikan bukti konsep untuk teknologi stabilisasi yang dimodifikasi dengan S yang berasal dari limbah biomassa, untuk pengolahan tanah yang terkontaminasi Hg tingkat tinggi. Konsentrasi Hg yang tinggi dalam tanah dapat ditemukan di sekitar tambang Hg yang telah ditinggalkan dan lokasi pengolahan bijih. Sebagai contoh, penelitian ini dilakukan di Batu, Malang, di lahan pertanian yang di tanami tanaman hortikultura sayur sayuran yang menerapkan aplikasi penyemprotan bahan pestisida yang banyak mengandung merkuri tanah Konsentrasi Hg yang tinggi di dalam tanah juga dapat berasal dari polusi industri lokal. Contoh-contoh lebih lanjut mengenai konsentrasi Hg yang tinggi dalam tanah di berbagai lokasi yang terkontaminasi dapat ditemukan dalam literatur.

Penelitian telah menunjukkan bahwa biochar (yang berasal dari bambu) dapat menyerap Hg. Untuk alasan keberlanjutan, sekam padi (RH) dipilih sebagai bahan baku biochar dalam kasus ini, karena sekam padi diproduksi dalam jumlah yang besar di Malang, dan sering kali tidak dapat dibakar secara terbuka karena nilai residu yang rendah. Selain itu, biochar RH berpotensi untuk diproduksi di lokasi oleh pemilik lahan/petani padi, tanpa harus membutuhkan modal yang besar. Unsur S yang tidak beracun digunakan untuk memodifikasi biochar melalui proses pemanasan. Karakteristik adsorpsi biochar yang dimodifikasi dengan S terhadap Hg, diselidiki dengan sistem uji kinetika dan adsorpsi isothermal berair.

1.3 Rumusan Tujuan Penelitian

Penelitian ini dimulai untuk memberikan bukti konsep untuk teknologi stabilisasi yang dimodifikasi dengan S yang berasal dari limbah biomassa, untuk pengolahan tanah yang terkontaminasi Hg tingkat tinggi. Konsentrasi Hg yang tinggi dalam tanah dapat ditemukan di sekitar tambang Hg yang telah ditinggalkan dan lokasi pengolahan bijih. Sebagai contoh, Penelitian ini dilakukan di Batu, Malang, di lahan pertanian yang di tanami tanaman hortikultura sayur sayuran yang menerapkan aplikasi penyemprotan bahan pestisida yang banyak mengandung merkuri tanah Konsentrasi Hg yang tinggi di dalam tanah juga dapat berasal dari polusi industri lokal. Sebagai contoh, sebuah tinjauan menemukan bahwa tanah yang diairi dengan air sungai yang tercemar oleh pabrik kimiawi, di Malang, memiliki konsentrasi Hg hingga 329 mg/kg [1].

2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Batu, Malang, di lahan pertanian yang di tanami tanaman hortikultura sayur sayuran yang menerapkan aplikasi penyemprotan bahan pestisida yang banyak mengandung merkuri. Tujuan penelitian ini untuk memberikan bukti konsep untuk teknologi stabilisasi yang dimodifikasi dengan S yang berasal dari limbah biomassa, untuk pengolahan tanah yang terkontaminasi Hg tingkat tinggi²⁺ yang terkandung dari penyemprotan pestisida ketanaman sayuran.

2.1 Rancangan Penelitian

Metodologi penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Kelompok (RAK) dengan pertimbangan percobaan di lakukan di lahan yang heterogen dan di lahan budidaya tanaman sayuran hortikultura.

2.1.1 Produksi dan karakterisasi biochar sekam padi dan biochar yang dimodifikasi dengan S

Biochar diproduksi dari sekam padi melalui proses pirolisis pada suhu 550°C selama 2 jam di bawah atmosfer N₂. Biochar yang dimodifikasi dengan unsur S dan yang tidak dimodifikasi menjalani berbagai uji karakterisasi, termasuk pengukuran kandungan kelembaban, abu, dan zat mudah menguap, pH, konduktivitas listrik, isoterm adsorpsi/desorpsi nitrogen, dan komposisi unsur (CHNS/O). Prosedur modifikasi S melibatkan homogenisasi campuran berat kering RH biochar dan unsur S dalam perbandingan 1:1. Kemudian, campuran tersebut dikocok secara manual dalam kantong tertutup. Selanjutnya, campuran dipanaskan pada suhu 550°C selama 2 jam di bawah atmosfer N₂. Setelah proses modifikasi, produk ditempatkan dalam kantong tertutup dan disimpan dalam desikator. Biochar RH yang tidak mengalami modifikasi dan biochar yang dimodifikasi dengan unsur S masing-masing akan menjalani serangkaian uji karakterisasi. Kandungan kelembaban, abu, dan zat mudah menguap akan diukur sesuai dengan Metode Uji Standar ASTM D1762-84 untuk Analisis Kimia Arang Kayu (ASTM, 2013). Selain itu, pH dan konduktivitas listrik akan diukur dalam bubur biochar: air terdeionisasi (berat: volume) 1:20, setelah diaduk selama 90 menit pada suhu 20°C di dalam bak pengocok termo-statis (Thompson, 2001). Untuk mengukur isoterm adsorpsi/desorpsi nitrogen, digunakan alat analisis luas permukaan Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, USA) pada suhu 77 K. Analisis Multi-Point Brunauer-Emmett-Teller (BET) digunakan untuk menentukan luas permukaan spesifik, sedangkan analisis Barrett-Joyner-Halenda (BJH) digunakan untuk menentukan ukuran pori dan volume pori. Selain itu, komposisi unsur (CHNS/O) ditentukan dengan analisis unsur pembakaran kering menggunakan Vario EL III Element Analyzer - Elementar Analysensysteme GmbH, Jerman.

2.2. Populasi Dan Sampel (Sasaran Penelitian)

Biochar RH yang tidak mengalami modifikasi dan biochar yang dimodifikasi dengan unsur S telah diuji untuk penyerapan Hg fase air²⁺. Pengaruh waktu kontak serapan dan konsentrasi Hg awal diselidiki melalui serapan batch untuk memeriksa kinetika dan isoterm adsorpsi. Larutan Hg²⁺ dibuat dengan menggunakan merkuri (II) nitrat monohidrat (Hg(NO₃)₂.H₂O) dalam air deionisasi (18 MΩ-cm). Setiap uji serapan melibatkan penambahan 0,1 g ± 0,001 g bahan penyerap ke dalam 50 ml ± 0,01 ml larutan Hg²⁺ (500:1 rasio padatan cair-cair). Menurut [2] setiap larutan harus diasamkan dengan beberapa tetes (0,5 ml) asam nitrat pekat (HNO₃) untuk mencegah pembentukan oksida yang mudah menguap. Campuran kemudian dikocok pada suhu 23°C ± 1°C selama periode pengujian. Pada awalnya, konsentrasi Hg²⁺ sebesar 100 mg/l digunakan untuk studi kinetika, di mana sampel diambil secara berkala selama 24 jam. Sementara itu, untuk studi isoterm, semua larutan diambil setelah 24 jam ± 0,5 jam. Setelah setiap periode uji serapan batch, cairan dipisahkan dari padatan melalui sentrifugasi, disaring, dan diawetkan dengan asam klorida 12 M.

2.3 Teknik Pengumpulan Data Dan Pengembangan Instrumen

2.3.1 Pencernaan tanah

Pada awalnya, kandungan Hg dalam sampel tanah dilarutkan dengan digesti aqua regia dingin (4:1 HCl: HNO₃) selama 4 jam, disaring (0,45 µm), dan diencerkan. Setelah itu, semua sampel yang

telah diencerkan disajikan dengan menambahkan 0,25 ml HCl 12 M dan dianalisis dalam waktu 1 minggu setelah pengawetan.

2.3.2. Analisis Hg

Konsentrasi total Hg terlarut ditentukan dengan mengikuti protokol US EPA metode 1631 yang dimodifikasi [3]. Protokol QC yang diikuti dapat ditemukan dalam Informasi Tambahan [4]. Sebelum analisis, sampel air terlebih dahulu diencerkan dengan air deionisasi (18 M Ω -cm) hingga mencapai konsentrasi Hg kisaran 1-100 ng/l. Hg dioksidasi menjadi 2Hg²⁺ dengan 0,25 ml HCl 12 M dan 0,25 ml brom monoklorida (BrCl). Setelah oksidasi, sampel direduksi secara berurutan dengan 0,1 ml NH₂ OH-HCl untuk menghancurkan halogen bebas. Total Hg dalam larutan ditentukan dengan spektroskopi fluoresensi atom uap dingin (CV AFS) (Tekran 2600), di mana Hg²⁺ diubah menjadi Hg yang mudah menguap dengan stannous klorida (SnCl₂).

2.3.3. Perawatan tanah

Sampel tanah komposit (~20 kg) dikumpulkan dari sebuah ladang di dekat area lokasi pembuangan limbah dekat budidaya sayuran hortikultura. Tanah tersebut dikeringkan di udara, ditumbuk dengan menggunakan pes dan mortar, dan diayak hingga berukuran 0,85 mm. Sebelum dilakukan *spiking*, konsentrasi Hg tanah awal ditentukan sebesar 12,07 mg/kg. Kemudian, tanah tersebut dibubuhi Hg hingga mencapai 1000 mg/kg dengan menambahkan 500 ml larutan berair 1000 mg/l Hg²⁺ ke dalam 500,00 g tanah. Setelah itu, semua sampel diencerkan dengan air *deionisasi* (18 M Ω -cm) hingga mencapai konsentrasi Hg kisaran 1-100 ng/l. Hg dioksidasi menjadi Hg²⁺ dengan HCl 12 M dan *brom monoklorida* (BrCl). Setelah oksidasi, sampel direduksi secara berurutan dengan NH₂OH-HCl untuk menghancurkan halogen bebas. Total Hg dalam larutan ditentukan dengan *spektroskopi fluoresensi* atom uap dingin (CV AFS) (Tekran 2600), di mana Hg²⁺ diubah menjadi Hg yang mudah menguap dengan *stannous klorida* (SnCl₂). Tanah kemudian dihomogenisasi secara manual di dalam kantong tertutup dan kemudian diletakkan di atas nampan terbuka di dalam lemari asam untuk dikeringkan di udara selama 5 hari. Setelah proses pengeringan, tanah memiliki kadar air akhir sebesar 1,50% berat. Selain itu, pH tanah setelah proses ini adalah 7,13, dan konduktivitas listrik (EC) dalam bubur 1:20 tanah: air *deionisasi* (berat: vol.) adalah 62,2 μ S/cm. Dalam penelitian ini, dosis 1%, 2%, dan 5% berat kering biochar RH yang tidak dimodifikasi dan biochar yang dimodifikasi S ditambahkan ke sampel tanah yang mengandung Hg dan dihomogenisasi secara manual dengan cara dikocok di dalam kantong tertutup. Setelah itu, air deionisasi ditambahkan ke dalam sampel, serta sampel tanah berdurum yang tidak diberi perlakuan, untuk meningkatkan kadar air menjadi 40% berat. Sampel kemudian diinkubasi selama 5 hari pada kadar air yang konstan, sebelum dikeringkan dalam lemari asam selama 5 hari dan digiling dengan alu dan lesung untuk memecah gumpalan.

2.4 Pencucian hg dari tanah yang diolah

Pelindian dalam protokol TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) adalah proses ekstraksi senyawa kimia dari sampel padat ke dalam cairan ekstraksi. Dalam prosedur ini, sampel padat dihomogenisasi dengan cairan ekstraksi dalam rasio tertentu dan dikocok pada suhu dan waktu tertentu. Setelah itu, cairan ekstraksi diuji untuk menentukan konsentrasi senyawa kimia tertentu, seperti Hg. Pelindian dilakukan untuk menentukan mobilitas Hg pada sampel yang telah diolah dan juga sampel tanah berdurum yang tidak diolah. Uji pelindian digunakan untuk menentukan mobilitas Hg pada sampel yang telah diolah dan juga sampel tanah berdurum yang tidak diolah. Pelindian dilakukan dengan 50 ml \pm 0,01 ml cairan ekstraksi yang setara dengan 20 kali 2,5 g \pm 0,001 g (berat kering) fase padat, dengan sampel yang dikenai 220 kali pengocokan/menit di dalam bak pengocok termostatik selama 18 jam \pm 2 jam pada suhu 23 $^{\circ}$ C \pm 1 $^{\circ}$ C sesuai dengan waktu ekstraksi TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). Pelindian dalam protokol TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) adalah proses ekstraksi senyawa kimia dari sampel padat ke dalam cairan ekstraksi dengan menggunakan berbagai volume NaOH 1 M yang ditambahkan ke asam asetat glasial 0,1 M untuk menghasilkan cairan ekstraksi dengan pH 2,88, 4,93, 7,30, 9,60, dan 11,23. Cairan ekstraksi dengan pH 4,93 mewakili cairan ekstraksi TCLP #1 dan cairan ekstraksi dengan pH 2,88 mewakili cairan ekstraksi TCLP #2. Pelindian dilakukan dengan 50 ml \pm 0,01 ml cairan ekstraksi yang setara dengan 20 kali 2,5 g \pm 0,001 g (berat

kering) fase padat, dengan sampel yang dikenai 220 kali pengocokan/menit di dalam bak pengocok termostatik selama 18 jam \pm 2 jam pada suhu 23 °C \pm 1 °C sesuai dengan waktu ekstraksi TCLP (US EPA, 1992). Pelindian ini sering digunakan dalam industri untuk mendesain limbah berbahaya.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakterisasi Biochar Yang Dimodifikasi Dengan S, Spesiasi S, Dan Mekanisme Penyerapan

Sifat-sifat material yang diukur dari biochar RH yang tidak dimodifikasi dan biochar yang dimodifikasi dengan unsur S disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1 Sifat material biochar sekam padi yang tidak dimodifikasi dan biochar yang dimodifikasi- S.

No.	Parameter	RH Biochar	Biochar yang di modifikasi S
1.	Kadar air (% berat)	7.49	1.00
2.	C (% berat kering)	29.45	25.29
3.	H (% berat kering)	1,47	0,25
4.	N (% berat kering)	0.37	0.29
5.	O (% berat kering)	9.40	5.35
6.	S (% berat kering)	0.20	12.04
7.	Total abu (% berat		
8.	kering)	25.50	42.43
	Bahan mudah menguap	11.57	4.04
9.	(% berat kering)		
10.	pH	7.35	10.65
11.	Luas permukaan (m/g) ²	143	151
	Volume pori (ml/g)	0.042	0.037

Prosedur modifikasi permukaan melibatkan pemanasan campuran biochar RH dan unsur S hingga 550°C, yang jauh di atas kandungan karbon aktif meningkat menjadi 17,3% dengan menggunakan impregnasi S [5] dan dengan menggunakan gas SO₂ meningkat menjadi 5,14% [6], 8,51% [7], dan 11,14% [8].

Meskipun kandungan S biochar meningkat setelah modifikasi S, volume pori biochar berkurang ~12% (Tabel 1). Telah diketahui sebelumnya bahwa impregnasi dengan S berkorelasi secara proporsional dengan pengurangan volume pori ($R^2 \leq 0,73$) (Hsi et al., 2002). Namun, sebaliknya, meskipun pengurangan luas permukaan mungkin juga telah diperkirakan [9] Luas permukaan biochar yang dimodifikasi dengan S meningkat sebesar ~ 5,6% setelah modifikasi S. Peningkatan luas permukaan kemungkinan disebabkan oleh penghilangan bahan *volatil* tambahan selama proses pemanasan modifikasi, yaitu proses pemanasan dapat memperluas struktur mikro biochar yang telah dikembangkan, sehingga mengimbangi pengurangan luas permukaan *impregnasi* S. Perlu dicatat bahwa data serapan untuk biochar yang dimodifikasi dengan S ternyata dapat dimodelkan dengan baik oleh persamaan *isoterm Langmuir* yang telah banyak digunakan untuk memodelkan serapan monolayer. Bersama-sama, bukti-bukti ini menyiratkan bahwa S terdistribusi secara homogen di seluruh permukaan biochar, yaitu bahwa S berhasil dimasukkan sepenuhnya ke dalam biochar RH melalui pengendapan permukaan monolayer atau pengisian pori-pori volume.

S yang ada dalam bahan penyerap yang dimodifikasi dapat berada dalam berbagai spesies S. [10]. meneliti berbagai macam modifikasi S dengan berbagai macam bahan karbon aktif sebelum terpapar Hg. Mereka menemukan bahwa spesies S yang dominan secara konsisten adalah spesies mental S (diamati sebagai sulfida) dan heterosiklik C H₄₄ S (tiofena) dan bahwa spesies S organik lainnya hanya merupakan komponen kecil [10]. [8] menemukan bahwa unsur S dan *tiofena* bersama-sama membentuk ~ 90% dari total S pada permukaan yang di modifikasi dan bahwa kandungan sulfat dari bahan yang di modifikasi S dapat bervariasi, membentuk hingga 9 % dari total S [6]. Telah disarankan

bahwa sebagian besar spesies S termasuk unsur S dan spesies S organik dalam matriks karbon yang dimodifikasi permukaannya dapat dengan mudah berikatan dengan Hg dan membentuk senyawa yang stabil [11]. meskipun hal ini mungkin terbatas pada kasus *sulfoksida*. Kandungan oksigen total dari biochar termodifikasi-S terlihat cukup rendah (5,35%), dan karena biochar dimodifikasi dalam atmosfer N₂, yaitu membatasi kemungkinan oksidasi sulfida menjadi sulfoksida, maka dapat diasumsikan bahwa 13,04% S yang tersimpan dalam biochar termodifikasi-S sebagian besar hadir dalam bentuk yang dapat membentuk ikatan yang stabil dengan Hg.

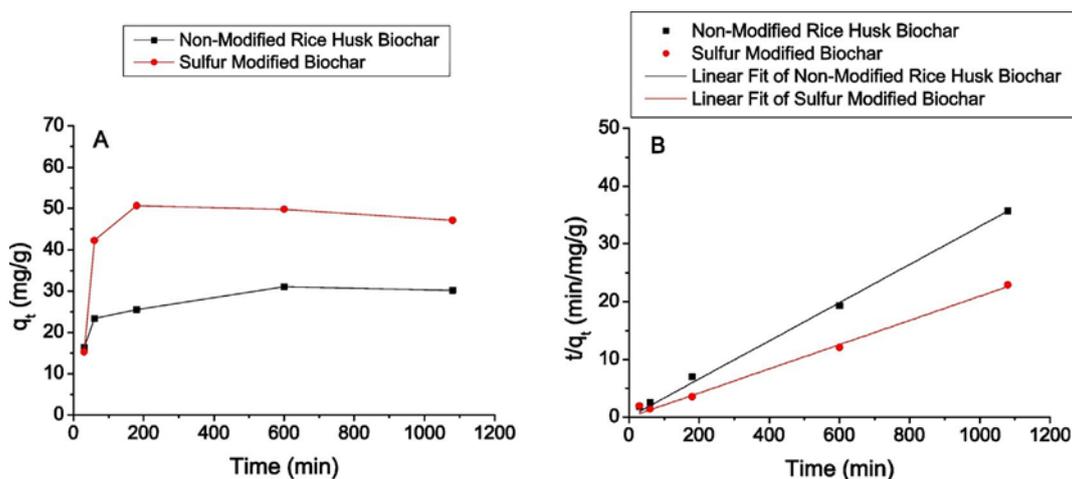
S memiliki afinitas pengikatan yang kuat terhadap Hg, membentuk fase padat HgS (cin- nabar) [2]. Kelarutan HgS dalam air adalah 2×10^{-21} mg/l pada 25 °C [12]. dan produk kelarutan cinnabar diberikan sebagai $K_{sp} = 10-36.8$ (20 °C, 1 M I) untuk $HgS(s) + H^+ = Hg^{2+} + HS^-$ [13]. Produk pengendapan permukaan sebelumnya telah ditunjukkan dengan analisis spektrum serapan sinar-X Hg struktur dekat tepi (XANES), dengan tren posisi puncak yang konsisten dengan Hg²⁺-S [10] [5]. Namun, perlu dicatat bahwa kesesuaian data penyerapan eksperimental biochar yang dimodifikasi-S dengan model isoterm adsorpsi tidak memberikan bukti tentang mekanisme sebenarnya dari proses penyerapan, karena adsorpsi dan pengendapan permukaan pada dasarnya merupakan konsep molekuler yang mana pendekatan makroskopik yang digunakan tidak dapat memberikan data yang jelas [14]. Meskipun demikian, dapat diasumsikan bahwa kandungan S dari biochar yang dimodifikasi dengan S hadir dalam bentuk yang mampu membentuk senyawa HgS fase padat yang stabil melalui pengendapan permukaan. Alasan ini juga konsisten dengan peningkatan efisiensi penyisihan Hg yang diamati untuk biochar yang dimodifikasi dengan S dibandingkan dengan biochar RH yang tidak dimodifikasi.

3.2 Kinetika Penyerapan Hg

Pengaruh waktu kontak terhadap penyerapan Hg pada biochar RH dan biochar termodifikasi S diperiksa dengan studi tipe batch. Seperti yang ditunjukkan pada Gbr. 1, adsorpsi Hg pada awalnya meningkat dengan cepat karena ketersediaan situs aktif yang banyak di seluruh permukaan material, laju ini kemudian menurun dan cenderung menuju asimtot, yang disebabkan oleh penurunan jumlah situs aktif yang tersedia. Data kinetika adsorpsi dimodelkan dengan model orde dua semu [15]. seperti yang ditunjukkan pada Gbr. 1 (A), yang dapat dinyatakan dalam bentuk linier sebagai berikut:

e e

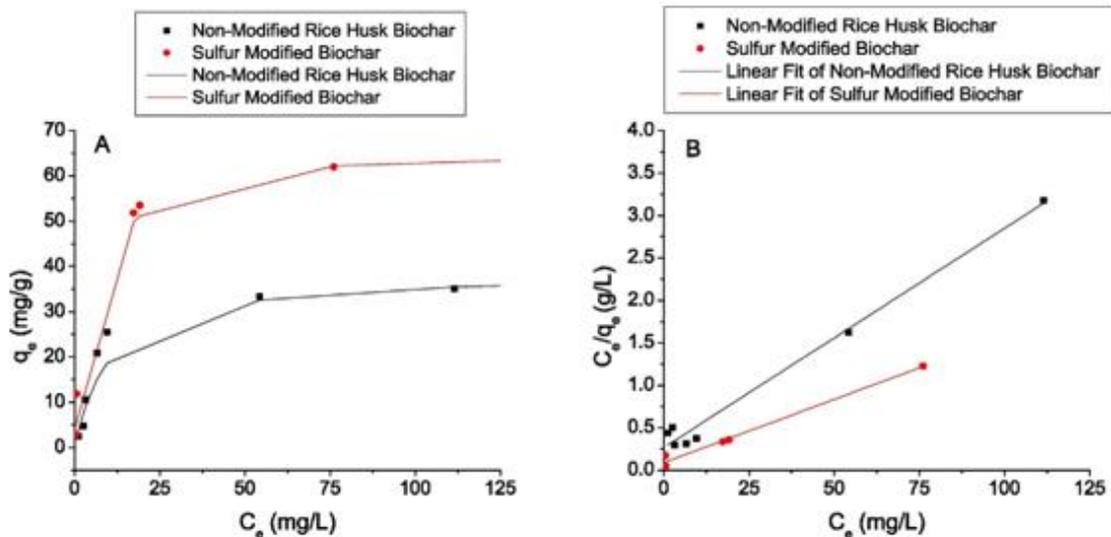
$$t/q_t = 1/k q_{22} + t/q$$



Gambar 1. Hasil uji kinetik (A) pengaruh waktu kontak terhadap penyerapan Hg, dan (B) plot kinetik orde dua semu.

3.3 Pencucian Tanah TCLP

Untuk menguji implementasi biochar RH dan biochar yang telah dimodifikasi dengan unsur S dalam lingkungan tanah, serta menentukan tingkat efisiensi dalam mengurangi konsentrasi Hg. biochar tersebut diaplikasikan pada sampel tanah permukaan komposit yang dikumpulkan dari lokasi penelitian di Batu. Sesuai dengan penelitian [16], tanah tersebut dibubuhi Hg²⁺ dengan kadar 1000 mg/kg



Gambar 2. Hasil uji isoterm (A) plot model isotherm Langmuir, dan (B) plot Langmuir

Tabel 2. Perbandingan literatur tentang kapasitas adsorpsi maksimum (Q_{max}) untuk berbagai bahan penyerap.

No	Q_{max} (mg/g)	Penyerap	Referensi
1.	20.83	Karbon aktif yang tidak di modifikasi	[17]
2.	89	Zeolit Terfungsionalisasi tiol	[2]
3.	~100	Karbon aktif yang dimodifikasi dengan cara direndam dalam CS 2	[16] [18]
4.	19.72	Butiran termodifikasi yang dimodifikasi dengan karboksimetilasi karbon aktif	[17]
5.	38.76	Biochar sekam padi	Studi saat ini
6.	67.11	Biochar sekam padi yang dimodifikasi belerang	Studi saat ini

Tanah yang memiliki tingkat kesulitan untuk tumbuh, diuji dengan berbagai konsentrasi biochar RH atau biochar yang dimodifikasi S. Penggunaan Prosedur Pelindian Karakteristik Toksisitas (TCLP) digunakan untuk menilai sejauh mana ketersediaan merkuri (Hg) pada sampel yang telah diolah (tanah sulit tumbuh yang telah diinkubasi dengan 1%, 2%, dan 5% berat kering dari biochar RH yang tidak dimodifikasi atau biochar yang dimodifikasi-S) dan sampel tanah sulit tumbuh yang belum diolah. TCLP dilakukan pada cairan ekstraksi dengan pH 4,93, yang merepresentasikan cairan ekstraksi TCLP #1 sesuai dengan panduan US EPA tahun 1992. Efisiensi penghilangan merkuri dari setiap perlakuan dihitung menggunakan rumus berikut:

$$\text{Efisiensi penghilangan (\%)} = \frac{100 (C_{\text{untreated}} - C_{\text{treated}})}{\text{Diolah}}$$

Dimana $C_{\text{untreated}}$ (mg/l) adalah konsentrasi kesetimbangan Hg dalam air lindi dari sampel tanah berdurum yang tidak diolah dan C_{treated} (mg/l) adalah konsentrasi kesetimbangan Hg dalam lindi untuk sampel yang diolah.

Untuk semua dosis perlakuan yang diperiksa (1%, 2% dan 5% (berat)), jumlah Hg terlarut dalam lindi Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) berkurang menjadi 1,2 mg/l (Gbr. 3(A)), dengan penghilangan efisiensi N 94%. Sebagai perbandingan, para peneliti menemukan efisiensi stabilisasi yang lebih rendah ketika menggunakan semen dalam dosis hingga 200% (berat) pada sampel yang juga mengandung 1000 mg/kg Hg^{2+} [16]

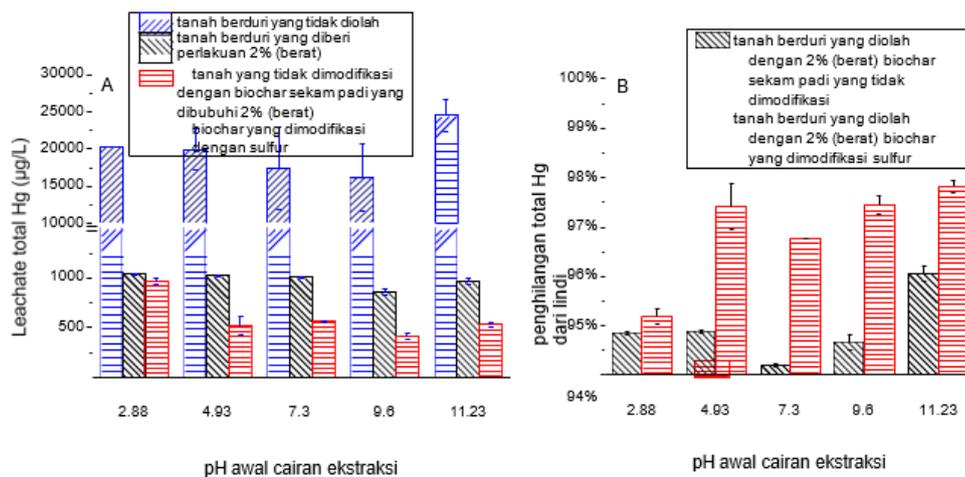
Untuk setiap takaran tertentu yang diterapkan, tanah yang telah dimodifikasi dengan biochar S menghasilkan konsentrasi lindi yang lebih rendah daripada tanah yang tidak mengalami modifikasi dengan biochar RH. Perbedaan efisiensi penyisihan ini semakin meningkat seiring peningkatan dosis pengolahan yang diterapkan. Dosis 2% dan 5% dari biochar termodifikasi S menghasilkan konsentrasi lindi yang signifikan lebih rendah dan efisiensi penyisihan yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan biochar RH (melalui uji ANOVA satu arah dengan tingkat signifikansi $\alpha = 0,05$). Dalam konteks konsentrasi maksimum TCLP, yang ditetapkan pada kriteria trasi 200 $\mu\text{g/l}$ untuk limbah Hg tinggi, hanya tanah yang telah diolah dengan 5% biochar yang dimodifikasi S yang dapat mencapai efisiensi penyisihan yang memenuhi nilai ini. Hasil interpolasi linier menunjukkan bahwa dosis 4,27% biochar yang dimodifikasi dengan S diperkirakan dapat memenuhi kriteria TCLP sebesar 200 $\mu\text{g/l}$, namun perlu dicatat bahwa persentil ke-95 kepercayaan terkait dengan nilai ini cukup besar, yaitu $\pm 1,99$.

3.4 Pengaruh Ph Pada Pencucian Tanah Yang Diolah

Grafik 4(A) menampilkan konsentrasi lindi untuk setiap perlakuan, sementara Grafik 4(B) menunjukkan efisiensi penyisihan. Uji pelindian dilakukan pada tanah berdurum yang telah diolah dengan amandemen biochar RH sebanyak 2% (berat kering), baik yang tidak mengalami modifikasi maupun yang dimodifikasi dengan biochar tipe-S. Selain itu, uji dilakukan juga pada sampel tanah berdurum yang tidak menerima perlakuan.

TCLP (dijelaskan pada Bagian 3.4) dirancang untuk menilai apakah limbah tersebut termasuk berbahaya atau tidak, dengan fokus pada kemungkinan pembuangan bahan terkontaminasi Hg ke Tempat Pembuangan Akhir (TPA) yang dianggap aman. Faktor yang diketahui memengaruhi kelarutan Hg di dalam tanah adalah pH; Hg cenderung larut lebih baik dalam larutan dengan pH rendah maupun pH tinggi [19]. Meskipun demikian, TCLP mungkin tidak dapat mereplikasi variasi pH lingkungan, seperti tanah yang bersifat asam atau basa, atau tingkat alkalinitas di lokasi TPA yang telah matang [20]. Kondisi ini dapat memfasilitasi mobilisasi Hg dari tanah yang telah diolah. Oleh karena itu, uji pelindian dilakukan pada berbagai tingkat pH asam dan basa untuk lebih mendalam mengevaluasi efektivitas penyisihan Hg.

Seperti yang diinginkan, pencucian tanah yang diperlakukan dengan biochar RH atau biochar modifikasi S pada dosis 2% berat kering menunjukkan hubungan dengan nilai pH, di mana konsentrasi Hg lebih tinggi pada pH yang lebih rendah. Pada pengujian awal pH, tanah yang diolah dengan biochar modifikasi-S menunjukkan efisiensi penyisihan yang lebih tinggi dibandingkan dengan tanah yang diolah dengan biochar RH. Terlihat bahwa untuk cairan ekstraksi dengan pH tertinggi, Hg yang terikat pada biochar modifikasi S tetap stabil. Dalam semua cairan ekstraksi yang digunakan, jumlah Hg terlarut dalam semua sampel tanah yang diolah setidaknya 94% lebih rendah dibandingkan dengan tanah yang tidak diolah. Perbedaan efisiensi penyisihan antara biochar RH dan biochar yang dimodifikasi S lebih terlihat pada cairan ekstraksi dengan pH 4,93 atau lebih besar, dengan efisiensi penyisihan yang signifikan lebih tinggi dibandingkan dengan biochar RH (ANOVA satu arah, $\alpha = 0,05$).



Gambar 3 Hasil uji pelindian untuk berbagai cairan ekstraksi dengan pH awal yang yang berbeda (nilai rata-rata dengan batang kesalahan standar di ditampilkan (A) konsentrasi Hg lindi dan (B) efisiensi penyisihan

3.5 Keberlanjutan biochar yang dimodifikasi dengan S

Dalam beberapa tahun terakhir, telah terjadi suatu gerakan dalam bidang remediasi global yang bertujuan untuk mengadvokasi teknologi yang lebih berkelanjutan [21] [22]. Teknologi remediasi Hg yang bersifat tradisional, seperti pengolahan termal dan pencucian tanah, memerlukan peningkatan guna mencapai kinerja keberlanjutan yang lebih optimal. Sebagai contoh, evaluasi siklus hidup (LCA) digunakan untuk menganalisis kinerja pengolahan termal konvensional. Hasil analisis menunjukkan bahwa konsumsi listrik dalam pengolahan lahan yang terkontaminasi Hg memberikan kontribusi sebesar 72% terhadap dampak gas rumah kaca (GRK) secara keseluruhan, yaitu sekitar 365 kg CO₂ eq. per Mega gram tanah yang diolah [21]. Upaya menuju keberlanjutan dapat diwujudkan dengan mengintegrasikan biochar berbasis limbah ke dalam produk yang lebih ramah lingkungan [23].

LCA juga menunjukkan bahwa penggantian karbon aktif dengan biochar dapat mengurangi dampak lingkungan siklus hidup secara keseluruhan hingga 58% [21]. Ini disebabkan oleh kemampuan biochar yang dihasilkan dari pirolisis limbah tanaman biomassa untuk menyerap karbon, yang dapat menghasilkan pengurangan bersih sebesar N 800 kg CO₂ eq. per Mega gram bahan baku kering [24]. Meskipun demikian, kepraktisan penggunaan biochar yang telah dimodifikasi dengan S masih belum dapat dipastikan karena kurangnya data eksperimen yang ada [21].

Penelitian ini mengungkapkan bahwa modifikasi S pada biochar dapat dilakukan dengan menggunakan sekam padi sebagai bahan baku biochar, menggunakan sumber daya biomassa limbah yang tidak terpakai yang dihasilkan dalam jumlah besar dan sering dibuang dengan cara dibakar terbuka karena dianggap memiliki nilai rendah oleh para petani [25]. Lebih lanjut, penelitian ini menyoroti bahwa unsur S yang tidak beracun dapat berperan sebagai agen pengubah S, menggantikan senyawa S yang lebih beracun. Konsep biochar yang telah dimodifikasi dengan S, seperti yang dikembangkan dalam penelitian ini, muncul sebagai opsi yang potensial untuk membantu menjaga stabilitas tanah yang terkontaminasi Hg pada tingkat tinggi, memberikan alternatif remediasi yang bersifat 'hijau'.

4. KESIMPULAN

Penelitian ini bertujuan untuk menyajikan bukti konsep terhadap pendekatan remediasi tanah yang ramah lingkungan untuk mengatasi kontaminasi merkuri (Hg) menggunakan biochar sekam padi yang telah dimodifikasi dengan unsur S yang tidak beracun. Modifikasi unsur S secara elemen berhasil meningkatkan kandungan S dalam biochar dari 0,20% menjadi 13,04% melalui proses pengendapan di permukaan atau pengisian pori-pori. Setelah dimodifikasi, nilai Q_{max} meningkat sekitar 80%, mencapai 67,11 mg/g. Temuan penelitian ini menyoroti bahwa biaya ekonomi yang umumnya tinggi untuk bahan

aktif karbon/virgin, serta toksisitas dari bahan kimia pengubah S lainnya, dapat dihindari tanpa mengorbankan efisiensi penyerapan Hg yang baik.

Penerapan biochar, baik yang tidak dimodifikasi (biochar RH) maupun yang dimodifikasi dengan S (1%, 2%, dan 5%), pada tanah permukaan dari lokasi di Batu yang terkontaminasi Hg pada tingkat tinggi (1000 mg/kg), berhasil menurunkan konsentrasi Hg dalam lindi TCLP menjadi 1,2 mg/l. Biochar yang dimodifikasi dengan S menunjukkan konsentrasi lindi TCLP yang lebih rendah dan efisiensi penyisihan yang lebih tinggi dibandingkan dengan biochar RH yang tidak dimodifikasi. Bahkan, pada dosis 5%, biochar yang dimodifikasi S mencapai kriteria tidak berbahaya TCLP sebesar 200 µg/l. Perlu dicatat juga pentingnya mempertimbangkan potensi paparan pekerja remediasi terhadap emisi merkuri yang mudah menguap, dan penelitian masa depan perlu mengeksplorasi aspek emisi merkuri baik secara jangka pendek maupun jangka panjang.

REFERENSI

- [1] F. Beckers, "Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 9, pp. 693–794, 2017. doi: 10.1080/10643389.2017.1326277.
- [2] X. Y. Zhang, "Stabilization/solidification (S/S) of mercury-contaminated hazardous wastes using thiol-functionalized zeolite and Portland cement," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2, pp. 1575–1580, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.050.
- [3] Y. Luo, "Inhibition of mercury release from forest soil by high atmospheric deposition of Ca²⁺ and SO₄²⁻," *Chemosphere*, vol. 134, pp. 113–119, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.081.
- [4] Y. Luo, "Mercury concentrations in forest soils and stream waters in northeast and south China," *Sci. Total Environ.*, vol. 496, pp. 714–720, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.036.
- [5] H. C. Hsi, M. J. Rood, M. Rostam-Abadi, S. Chen, and R. Chang, "Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers (ACFs)," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 13, pp. 2785–2791, 2001, doi: 10.1021/es001794k.
- [6] J. Cai, "Sulfur speciation in fluid coke and its activation products using K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy," *J. Sulfur Chem.*, vol. 30, no. 6, pp. 555–569, 2009, doi: 10.1080/17415990903046774.
- [7] S. Tong, "Sequential extraction study of stability of adsorbed mercury in chemically modified activated carbons," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 17, pp. 7416–7421, 2011, doi: 10.1021/es201399d.
- [8] N. Cai, "Sparse whole-genome sequencing identifies two loci for major depressive disorder," *Nature*, vol. 523, no. 7562, pp. 588–591, 2015, doi: 10.1038/nature14659.
- [9] R. Hsi, H.-C., Rood, M.J., Rostam-Abadi, M., Chen, S., Chang, "Hsi, H".
- [10] J. Graydon, "Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2, pp. 978–982, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.118.
- [11] W. Feng, "Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal - II: Sulfur forms and mercury uptake," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 14, pp. 2998–3004, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.053.
- [12] J. Wang, "Remediation of mercury contaminated sites - A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 221, pp. 1–18, 2012. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.035.
- [13] M. Ravichandran, "Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 9, pp. 1418–1423, 1999, doi: 10.1021/es9811187.
- [14] G. Sposito, "Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters," *Crit. Rev. Environ. Control*, vol. 16, no. 2, pp. 193–229, 1986, doi: 10.1080/10643388609381745.
- [15] Y. S. Ho, "Probing the substrate specificity of the intracellular brain platelet-activating factor acetylhydrolase," *Protein Eng.*, vol. 12, no. 8, pp. 693–700, 1999, doi: 10.1093/protein/12.8.693.
- [16] Z. S. Zhang, "Heavy metal contents in insects collected from the Huludao City suffering pollution by zinc smelting and chlor-alkali production," *Huanjing Kexue/Environmental Sci.*, vol. 30, no.

- 7, pp. 2077–2081, 2009, [Online]. Available: https://api.elsevier.com/content/abstract/scopus_id/67650725143
- [17] F. K. Onwu, “Adsorption of Hg²⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solutions Using Unmodified and Carboxymethylated Granular Activated Carbon (GAC),” *Am. J. Phys. Chem.*, vol. 3, no. 6, p. 89, 2014, doi: 10.11648/j.ajpc.20140306.11.
- [18] J. Zhang, “Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon and Portland cement,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, no. 2, pp. 199–212, 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00019-5.
- [19] Y. Luo, “Foliage/atmosphere exchange of mercury in a subtropical coniferous forest in south China,” *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, vol. 121, no. 7, pp. 2006–2016, 2016, doi: 10.1002/2016JG003388.
- [20] P. Kjeldsen, “Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 32, no. 4, pp. 297–336, 2002. doi: 10.1080/10643380290813462.
- [21] D. Hou, “Using a hybrid LCA method to evaluate the sustainability of sediment remediation at the London Olympic Park,” *J. Clean. Prod.*, vol. 83, pp. 87–95, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.07.062.
- [22] J. Prior, “The norms, rules and motivational values driving sustainable remediation of contaminated environments: A study of implementation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 544, pp. 824–836, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.045.
- [23] O. Das, “Characterisation of waste derived biochar added biocomposites: Chemical and thermal modifications,” *Sci. Total Environ.*, vol. 550, pp. 133–142, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.062.
- [24] J. W. Roberts, “Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust,” *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 201, pp. 1–39, 2009, doi: 10.1007/978-1-4419-0032-6_1.
- [25] Z. Ji-lu, “Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 80, no. 1, pp. 30–35, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.12.030.