

Mekanisme Biosorpsi Senyawa Polutan Organik Persisten (POPs) dalam Pengolahan Limbah Cair Industri Farmasi: Suatu Review

Nisa Nurhidayanti^{1*,2}, Mindriany Syafila¹, Agus Jatnika Effendi¹, Dyah Wulandari Putri¹

¹Program Doktor Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung; e-mail: 35321008@mahasiswa.itb.ac.id

² Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Pelita Bangsa

ABSTRAK

Industri farmasi menghasilkan senyawa aktif farmasi yang bersifat persisten dan berbahaya bagi lingkungan dan makhluk hidup jika memasuki badan air. Pengolahan air limbah secara konvensional belum mampu menyisihkan senyawa aktif farmasi dengan baik. Review artikel ini dilakukan karena semakin meningkatnya populasi penduduk di Indonesia maka semakin meningkat pula produksi dan penggunaan produk obat-obatan dari industri farmasi. Pelepasan kandungan mikropolutan obat-obatan yang bersifat persisten ke dalam saluran pembuangan air adalah sekitar $ng \sim \mu g/L$ secara terus menerus mengalir ke lingkungan dan air limbah akan membahayakan kesehatan makhluk hidup dan lingkungan. Senyawa aktif farmasi yang bersifat persisten terdiri dari analgesik dan antiinflamasi, antibiotik, antidiabetik, antihipertensi, beta-blocker, diuretik, lipid regulator, obat psikiatri, reseptor antagonis, hormon, beta-agonis, antineoplastik, produk topikal, antiseptik, agen kontras dan agen anti kanker. Artikel ini mereview mekanisme biosorpsi beberapa biosorben yang digunakan dalam menurunkan senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi yang terdiri dari biomassa dari limbah pertanian dan limbah industri. Mekanisme biosorpsi senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi meliputi interaksi elektrostatik, interaksi ikatan π - π elektron donor akseptor, ikatan hidrogen, pengisian pori, interaksi hidrofobik, atraksi dipol permanen, pertukaran ion, interaksi asam basa Lewis, gaya Van der Waals, dan fotodegradasi. Arah pengembangan penelitian berikutnya yaitu pengembangan biosorben dari limbah yang dimodifikasi kimia untuk mengoptimalkan kapasitas biosorpsi senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi.

Kata kunci: limbah cair, industri farmasi, biosorpsi, polutan organik persisten, senyawa aktif farmasi

ABSTRACT

The pharmaceutical industry produces active pharmaceutical compounds that are persistent and harmful to the environment and living things if they enter water bodies. Conventional wastewater treatment has not been able to remove active pharmaceutical compounds properly. This article review was carried out because the increasing population in Indonesia has also increased the production and use of medicinal products from the pharmaceutical industry. The release of persistent drug micro-pollutants into the sewer is around $ng \sim \mu g/L$ continuously flowing into the environment and wastewater will endanger the health of living beings and the environment. Persistent active pharmaceutical compounds consist of analgesics and anti-inflammatory, antibiotics, antidiabetics, antihypertensives, beta-blockers, diuretics, lipid regulators, psychiatric drugs, receptor antagonists, hormones, beta-agonists, antineoplastics, topical products, antiseptics, contrast agents and agents. anti cancer. This article reviews the biosorption mechanism of several biosorbents used in degrading POPs compounds in the pharmaceutical industrial wastewater treatment consisting of biomass from agricultural waste and industrial waste. The mechanism of biosorption of POPs in pharmaceutical industrial wastewater treatment includes electrostatic interactions, electron donor acceptor π - π bond interactions, hydrogen bonds, pore filling, hydrophobic interactions, permanent dipole attractions, ion exchange, Lewis acid-base interactions, Van der Waals forces, and photodegradation. The next research development direction is the development of biosorbents from chemically modified waste to optimize the biosorption capacity of POPs compounds in the pharmaceutical industry wastewater treatment.

Keywords: wastewater, pharmaceutical industry, biosorption, persistent organic pollutants, pharmaceutical active compounds

Citation: Nurhidayanti, N., Syafila M., Effendi, A. J., dan Putri, D. W. (2023). Mekanisme Biosorpsi Senyawa Polutan Organik Persisten (POPs) dalam Pengolahan Limbah Cair Industri Farmasi: Suatu Review. Jurnal Ilmu Lingkungan, 21 (2), 408-419, doi:10.14710/jil.21.2.408-419

1. Pendahuluan

Urbanisasi dan industrialisasi yang berkembang dengan cepat telah menyebabkan masalah kerusakan lingkungan yang serius, terutama pencemaran air akibat air limbah selama beberapa dekade terakhir (Anfar et al., 2020). Hal ini mengakibatkan penurunan kualitas air, terutama karena keberadaan mikropolutan organik dan anorganik serta ion logam berat (Gaur et al., 2018). Di antara senyawa yang mungkin ada dalam air limbah disebut sebagai *Persistent Organic Pollutants* (POPs). POPs memiliki ciri khas struktur kimia berupa satu cincin karbon aromatik atau alifatik, adanya substituen halogen dan sifatnya yang nonpolar. Keberadaan senyawa ini menjadi masalah yang sangat serius bagi lingkungan karena toksisitas, ketahanan terhadap mekanisme degradasi di lingkungan dan peningkatan konsentrasi di lingkungan (biokonsentrat), peningkatan konsentrasi pada makhluk hidup (bioakumulasi) dan peningkatan konsentrasi dalam jejaring rantai makanan (biomagnifikasi) (Lessa et al., 2018; Priyan et al., 2021)

Senyawa POPs dapat bertahan hingga puluhan tahun di lingkungan. Namun, karena kelarutan POPs dalam air minimal, POPs cenderung berkumpul di permukaan padat seperti debu, abu, tanah, dan sedimen (Nguyen et al., 2020). Konsentrasi tertinggi POPs ditemukan di daerah industri dan perkotaan. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa keberadaan POPs di daerah pedesaan terbentuk dari lahan pertanian, sementara di daerah perkotaan POPs berasal dari emisi industri, pembakaran hidrokarbon, pengolahan air limbah yang buruk. Air limbah perkotaan dan industri merupakan sumber penting POPs karena berkontribusi memasuki badan air dan tanaman melalui lumpur (Negrete-Bolagay et al., 2021).

POPs dapat diklasifikasikan menjadi empat kategori yaitu 1) Zat persisten beracun. Sebagian besar zat persisten beracun adalah senyawa aromatik yang terdiri dari dua atau lebih banyak cincin benzena dan umumnya tersubstitusi oleh klorin. Penyisihan zat persisten beracun yang berwarna dari air adalah signifikan karena kualitas air dipengaruhi oleh warna secara kuat, dan bahkan sejumlah kecil pewarna jelas terlihat dan dianggap sebagai toksisitas tinggi dan sangat berbahaya bagi kelangsungan hidup organisme air. 2) Pestisida dan herbisida. Pestisida dan herbisida digunakan untuk mengendalikan hama pertanian dan perkotaan, seperti serta pertumbuhan tanaman. Hampir semua pestisida dan herbisida beracun dan stabil terus-menerus, yang secara serius merusak ekosistem dan membahayakan kesehatan manusia ketika memasuki badan air. 3) Fenol. Air limbah fenolik berasal dari industri petrokimia, resin, plastik, serat sintesis, dan industri kokas serta kilang minyak, dll. Fenol dianggap berbahaya dan karsinogenik meskipun dalam konsentrasi larutan yang encer. 4) Obat-obatan antibiotik. Obat-obatan antibiotik terutama berasal dari ekskresi manusia, pembuangan

limbah dari industri farmasi dan rumah sakit, pakan ternak dan akuakultur (Pi et al., 2018).

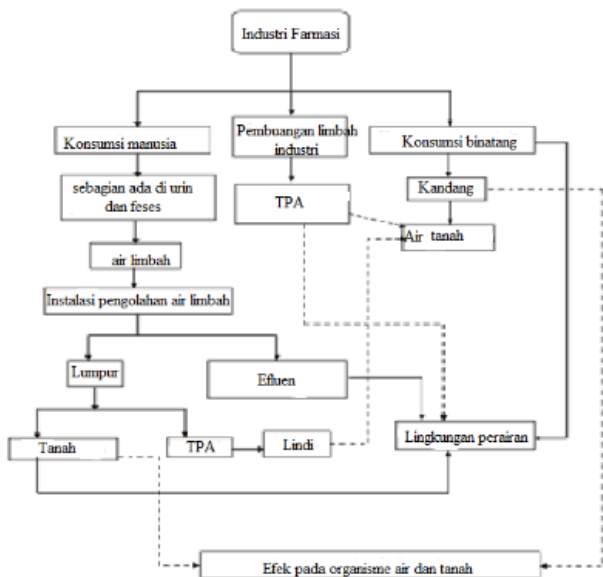
Selama sepuluh tahun terakhir, keberadaan senyawa aktif farmasi yang persisten menjadi permasalahan penting karena penggunaannya yang semakin meningkat menyebabkan peningkatan emisi ke lingkungan (Ren et al., 2021). Senyawa aktif farmasi yang termasuk kategori POPs yaitu analgesik dan antiinflamasi, antibiotik, antidiabetik, antihipertensi, beta-blocker, diuretik, lipid regulator, obat psikiatri, reseptor antagonis, hormon, beta-agonis, antineoplastik, produk topikal, antiseptik, agen kontras dan agen anti kanker (Verlicchi et al., 2013). Peningkatan konsentrasi senyawa aktif farmasi di lingkungan perairan dapat mengakibatkan efek buruk bagi satwa liar akuatik, ekosistem, dan kesehatan manusia (Pi et al., 2018). Konsentrasi mikropolutan dalam air limbah industri farmasi sangat bervariasi tergantung pada jenis dan ukuran industri. Adanya senyawa obat dalam air limbah farmasi menjadi perhatian utama karena obat-obatan adalah senyawa biologis aktif yang berpotensi menyebabkan resiko kesehatan pada manusia dan hewan yang mengarah pada pengembangan dan penyebaran sifat resistensi antibiotik (Tiwari et al., 2020). Transportasi dan distribusi senyawa aktif farmasi ke lingkungan disajikan pada Gambar 1.

Senyawa POPs dapat bertahan hingga puluhan tahun di lingkungan. Namun, karena kelarutan POPs dalam air minimal, POPs cenderung berkumpul di permukaan padat seperti debu, abu, tanah, dan sedimen (Nguyen et al., 2020). Konsentrasi tertinggi POPs ditemukan di daerah industri dan perkotaan. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa keberadaan POPs di daerah pedesaan terbentuk dari lahan pertanian, sementara di daerah perkotaan POPs berasal dari emisi industri, pembakaran hidrokarbon, pengolahan air limbah yang buruk. Air limbah perkotaan dan industri merupakan sumber penting POPs karena berkontribusi memasuki badan air dan tanaman melalui lumpur (Negrete-Bolagay et al., 2021).

POPs dapat diklasifikasikan menjadi empat kategori yaitu 1) Zat persisten beracun. Sebagian besar zat persisten beracun adalah senyawa aromatik yang terdiri dari dua atau lebih banyak cincin benzena dan umumnya tersubstitusi oleh klorin. Penyisihan zat persisten beracun yang berwarna dari air adalah signifikan karena kualitas air dipengaruhi oleh warna secara kuat, dan bahkan sejumlah kecil pewarna jelas terlihat dan dianggap sebagai toksisitas tinggi dan sangat berbahaya bagi kelangsungan hidup organisme air. 2) Pestisida dan herbisida. Pestisida dan herbisida digunakan untuk mengendalikan hama pertanian dan perkotaan, seperti serta pertumbuhan tanaman. Hampir semua pestisida dan herbisida beracun dan stabil terus-menerus, yang secara serius merusak ekosistem dan membahayakan kesehatan manusia ketika memasuki badan air. 3) Fenol. Air limbah fenolik berasal dari industri petrokimia, resin, plastik, serat sintesis, dan industri kokas serta kilang minyak,

dll. Fenol dianggap berbahaya dan karsinogenik meskipun dalam konsentrasi larutan yang encer. 4) Obat-obatan antibiotik. Obat-obatan antibiotik terutama berasal dari ekskresi manusia, pembuangan limbah dari industri farmasi dan rumah sakit, pakan ternak dan akuakultur (Pi et al., 2018).

Selama sepuluh tahun terakhir, keberadaan senyawa aktif farmasi yang persisten menjadi permasalahan penting karena penggunaannya yang semakin meningkat menyebabkan peningkatan emisi ke lingkungan (Ren et al., 2021). Senyawa aktif farmasi yang termasuk kategori POPs yaitu analgesik dan antiinflamasi, antibiotik, antidiabetik, antihipertensi, beta-blocker, diuretik, lipid regulator, obat psikiatri, reseptor antagonis, hormon, beta-agonis, antineoplastik, produk topikal, antiseptik, agen kontras dan agen anti kanker (Verlicchi et al., 2013). Peningkatan konsentrasi senyawa aktif farmasi di lingkungan perairan dapat mengakibatkan efek buruk bagi satwa liar akuatik, ekosistem, dan kesehatan manusia (Pi et al., 2018). Konsentrasi mikropolutan dalam air limbah industri farmasi sangat bervariasi tergantung pada jenis dan ukuran industri. Adanya senyawa obat dalam air limbah farmasi menjadi perhatian utama karena obat-obatan adalah senyawa biologis aktif yang berpotensi menyebabkan resiko kesehatan pada manusia dan hewan yang mengarah pada pengembangan dan penyebaran sifat resistensi antibiotik (Tiwari et al., 2020). Transportasi dan distribusi senyawa aktif farmasi ke lingkungan disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Transportasi dan distribusi limbah farmasi di lingkungan (diadaptasi dari Pilli dkk., 2020)

Gambar 1 menunjukkan bahwa senyawa obat dari industri farmasi terdistribusi ke dalam pembuangan limbah industri dan memasuki badan air kemudian dikonsumsi oleh manusia dan binatang. Limbah industri farmasi yang masuk ke pengolahan air limbah kemudian akan memasuki lingkungan perairan yang akan mengakibatkan dampak toksik bagi organisme

air dan tanah. Kinerja pengolahan air limbah farmasi saat ini perlu ditingkatkan agar dapat menghilangkan senyawa aktif farmasi secara efisien dan berkelanjutan. Selama beberapa dekade, telah dilakukan penelitian mengenai proses pengolahan air limbah farmasi seperti bioremediasi, biodegradasi, elektrokimia, ozonisasi, koagulasi flokulasi dan filtrasi membran (Titchou et al., 2021; Zazou et al., 2019). Namun, struktur kompleks senyawa aktif farmasi, pembentukan produk samping yang beracun, dan tingginya biaya operasi atau pemeliharaan adalah kelemahan utama dari beberapa metode ini. Oleh karena itu, perlu dilakukan pengolahan air limbah industri farmasi yang dapat mengurangi dampak negatif dan melindungi makhluk hidup dan lingkungan dari polutan ini (Frontistis et al., 2017).

Adsorpsi banyak digunakan untuk menghilangkan adsorbat (molekul atau ion) dari fase fluida (gas atau cairan) menggunakan bahan adsorben (biasanya padat) (Maged et al., 2021). Penggunaan adsorpsi untuk menghilangkan polutan beracun pada perairan telah digunakan sebagai salah satu teknik yang paling banyak digunakan untuk memperoleh air bersih untuk air minum dan proses industri. Beberapa bahan padat (adsorben) telah digunakan untuk menghilangkan atau memulihkan berbagai kontaminan, termasuk ion logam, pewarna, polutan organik, dan obat-obatan pada adsorbat (Reddy et al., 2017). Biosorpsi merupakan salah satu metode yang tepat untuk menghilangkan berbagai polutan dari air limbah farmasi karena proses operasinya yang mudah, ekonomis, kelimpahan biomassa yang tinggi dan efisiensinya yang tinggi (Yaqubi et al., 2021). Biosorpsi diasumsikan melibatkan dua fase: 1) Fase padat meliputi biosorben, biomassa atau bahan biologis; 2) Fase cair meliputi adsorbat dan pelarut. Bahan biologis hidup maupun mati digunakan sebagai biosorben untuk menghilangkan polutan (Morosanu et al., 2019).

Adsorben yang dapat digunakan dalam proses biosorpsi yaitu bahan alam seperti tanah liat, lumpur, kitosan, zeolit dan biomassa dari limbah pertanian seperti sekam padi, dedak gandum, kulit kayu, tempurung kelapa, daun kering, limbah sayuran dan kulit buah seperti pisang, jeruk, delima, tongkol jagung, kulit kacang tanah, dll (Mahouachi et al., 2020). Selain itu penggunaan adsorben dari bahan limbah industri juga umum digunakan, seperti serbuk gergaji, abu terbang, ampas tebu, terak, dll. Adsorben dari bahan limbah industri dan limbah pertanian banyak digunakan karena mudah diperoleh dan sangat terjangkau. Biosorben berbahan kayu dinilai potensial dalam mengoptimalkan proses adsorpsi, dengan adanya kandungan tanin pada kulit kayu yang dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi (Chaukura, Gwenzi, Tavengwa, & Manyuchi, 2016)

Pada industri kayu olahan banyak dihasilkan serbuk gergaji yang dapat digunakan sebagai adsorben karena adanya kandungan senyawa lignin, hemiselulosa dan selulosa yang dapat menyerap senyawa organik pada limbah farmasi (Grifoni et al.,

2019). Tujuan dari review artikel ini adalah memperoleh informasi mengenai mekanisme biosorpsi senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi dari beberapa penelitian sebelumnya sehingga dapat memperoleh arah pengembangan penelitian mekanisme biosorpsi selanjutnya. Pengembangan penelitian mekanisme biosorpsi ini menjadi penting untuk dilakukan karena bertujuan untuk menganalisis potensi pengembangan biosorben yang efektif dalam menyisihkan senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi.

2. Metodologi Penelitian

Penelitian ini merupakan suatu *literature review*, yang mereview hasil penelitian yang telah dilakukan peneliti sebelumnya. Penelusuran artikel ilmiah dilakukan selama bulan Januari sampai dengan Mei 2022 dengan beberapa kata kunci yaitu "*biosorption*", "*biosorbent*", "*pharmaceuticals industry*" dan "*wastewater*". Pencarian database artikel yang akan direview menggunakan Google Scholar dan Science Direct. Hasil penelusuran pencarian artikel kemudian dipilih beberapa artikel yang relevan dengan mekanisme biosorpsi dalam penyisihan produk aktif farmasi. Adapun batasan tahun artikel yang direview adalah artikel yang dipublikasikan selama tahun 2012 sampai dengan tahun 2022.

3. Penggunaan Biosorben dalam menurunkan senyawa POPs dalam Limbah Cair Industri Farmasi

Biosorben adalah bahan yang diturunkan secara biologis baik hidup atau mati yang dapat digunakan untuk menghilangkan polutan organik dan anorganik dari larutan (Akpomie & Conradie, 2020). Bahan-bahan tersebut dapat berupa turunan mikroorganisme (*archaea*, bakteri, *cyanobacteria*, fungi, fungi berfilamen, mikroalga, makroalga dan khamir), atau biomassa tanaman dan limbah pertanian (daun, kulit kayu, batang, akar, buah, sayuran atau kulitnya), biji-bijian, jerami padi, ampas tebu, dedak gandum, bubur bit gula, kulit kedelai, dll.), limbah industri berbasis bio (lumpur aerob atau anaerob, minuman keras yang difermentasi) dan limbah laut lainnya (kulit dan bahan terkait kitin) (Park et al., 2019). Berdasarkan proses pembuatannya, biosorben dapat diklasifikasikan menjadi biochar murni, biosorben yang dimodifikasi dan karbon aktif. Biochar murni dihasilkan dari biomassa dengan pirolisis pada suhu 700°C tanpa oksigen atau dengan oksigen $\leq 2\%$. Biochar modifikasi dapat dihasilkan dengan cara modifikasi fisika (aktivasi gas, ball mill, pirolisis microwave) atau modifikasi kimia (oksidasi menggunakan asam/reduksi menggunakan basa). Karbon aktif dapat dihasilkan dengan aktivasi fisik (mereaksikan biomassa dengan gas inert dengan aktivasi pada suhu tinggi $800-1000^{\circ}\text{C}$ atau karbonisasi pada suhu $<800^{\circ}\text{C}$) dan aktivasi kimia (impregnasi biomassa secara kimia, aktivasi pada suhu $>500^{\circ}\text{C}$ dan dicuci) (Gayathiri et al., 2022). Secara umum, setiap biomassa

dapat menunjukkan gugus fungsi yang beragam pada permukaannya karena konstituen fitokimia dalam biomassa nabati atau karena potensi membran seluler untuk biomassa berbasis sel. Gugus fungsi ini dapat memberikan peluang tambahan untuk permukaan molekul biosorbat daripada adsorben konvensional. (Thirunavukkarasu et al., 2021). Gugus fungsi asam karboksilat dan karboksil bertanggung jawab untuk pertukaran ion dan interaksi elektrostatik, sedangkan gugus fungsi C-X (X-Halogen) bertanggung jawab atas ikatan hidrogen. Interaksi hidrofobik merupakan mekanisme adsorpsi yang dominan untuk menghilangkan kontaminan organik. Biomassa yang dipirolisis pada suhu yang lebih tinggi untuk mengembangkan karakteristik hidrofobik dari biochar yang secara efisien dapat mengikat kontaminan organik dari air. Hidrofobisitas biosorben tergantung pada struktur aromatik biosorben yang cocok untuk menghilangkan kontaminan organik (Hassan et al., 2020).

Berdasarkan pH campuran, biomassa dapat bermuatan positif atau negatif berdasarkan pengaturan pH yang merupakan faktor penting dalam proses penyerapan (Grifoni et al., 2019). Oleh karena itu, dalam pemilihan biosorben dari beberapa jenis biomassa, peneliti harus mempertimbangkan beberapa kondisi tertentu secara ilmiah untuk menggunakan suatu bahan dalam proses pengolahan air limbah. Pemilihan biosorben yang akan digunakan dalam proses biosorpsi adalah dengan mempertimbangkan harga yang terjangkau, mudah diperoleh, bukan merupakan bahan pangan (*non-edible*), tersedia secara melimpah di alam, tidak beracun (*non toxic*), biodegradable dan memiliki sifat adsorpsi yang lebih baik untuk menghilangkan polutan air limbah (Thirunavukkarasu dkk., 2021; Yaashikaa dkk., 2021).

Senyawa POPs dalam industri farmasi terdiri dari senyawa aktif farmasi seperti analgesik dan antiinflamasi (paracetamol, ibuprofen, diklofenak), antibiotik (amoksisilin, ciprofloksasin, ofloksasin, sulfametoksazol, tetrasiklin, dikloksasilin), reseptor antagonis (asam klorofibrat), hormone (17 α -ethynyl estradiol) (Verlicchi et al., 2013). Ringkasan penggunaan biosorben dan kapasitas adsorpsi dari beberapa literatur secara singkat disajikan pada Tabel 1.

Berdasarkan tabel penggunaan biosorben dari hasil penelitian sebelumnya di atas menunjukkan bahwa perbedaan biosorben untuk menyisihkan adsorbat dapat menghasilkan kapasitas biosorpsi yang maksimal pada kondisi derajat keasaman pH yang berbeda-beda. pH larutan biosorbat secara signifikan dapat mengubah sifat kimia larutan, sifat permukaan biosorben padat dan afinitas relatifnya terhadap ion pesaing yang ada dalam larutan. pH basa mendukung penyisihan biosorbat bermuatan positif (kation) dan, sedangkan penyisihan biosorbat bermuatan negatif (anion) berlangsung dalam lingkungan mikro asam. Karena ion H dan kation

bermuatan positif bersaing satu sama lain untuk daerah pengikatan permukaan biosorben dan pembentukan kompleks atau pembentukan hidroksida pada pH asam mengurangi potensi pengikatan biosorbat kation. Demikian pula, ion OH bermuatan negatif bersaing dengan anion untuk pengikatan kation permukaan menghasilkan kapasitas adsorpsi yang kurang optimal pada pH basa (Singh et al., 2021).

4. Mekanisme Biosorpsi beberapa Biochar dalam menurunkan senyawa POPs dalam Limbah Cair Industri Farmasi

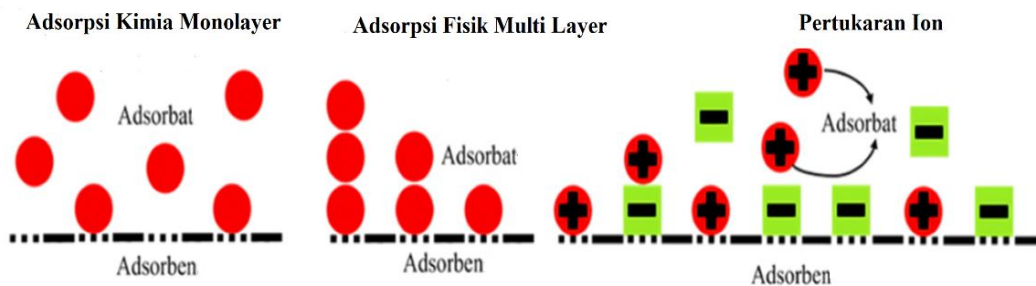
Biosorpsi adalah proses perpindahan massa yang memindahkan senyawa polutan dari fase cair ke fase padat berpori dari biosorben. Biosorpsi melibatkan proses fisikokimia dan metabolisme independen dengan mekanisme seperti pertukaran ion, pengendapan, pengisian pori, absorpsi, adsorpsi dan

kompleksasi permukaan (Adewuyi, 2020; Karić et al., 2021).

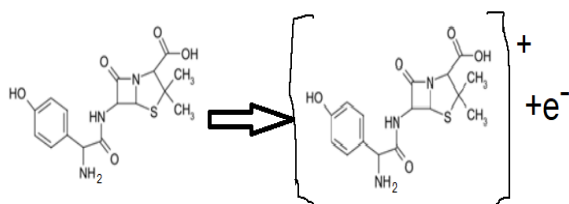
Biosorben dapat menghasilkan adsorpsi fisik dan kimia selama proses adsorpsi, namun mekanisme adsorpsi yang dominan tidak sama ketika mengadsorpsi polutan yang berbeda. Adsorben dan adsorbat akan terikat bersama oleh adanya transfer elektron antara donor dan akseptor elektron. Secara umum, terdapat interaksi π elektron donor akseptor (EDA) yang kuat antara cincin aromatik pada senyawa POPs limbah cair industri farmasi sebagai pendonor elektron π pada permukaan biosorben sehingga menyebabkan terbentuknya proton pada adsorbat (adsorbat terprotonasi). Contohnya apabila molekul amoksisillin terprotonasi akibat melepas elektron π disajikan pada gambar 2. Selain itu, interaksi elektrostatik, ikatan hidrogen, kompleksasi permukaan, pertukaran kation dan interaksi van der Waals non spesifik juga dapat terjadi selama proses adsorpsi (Özer & Turabik, 2010; Peiris et al., 2020).

Tabel 1. Beberapa penggunaan biosorben dan kapasitas maksimum biosorpsinya

Biosorben	Adsorbat	Kondisi	Kapasitas biosorpsi maks.	Referensi
Biochar Lumpur dimodifikasi ZnCl ₂	Levofloksasin	pH=7	159,26 mg/g	Wu dkk., 2021
Biochar ampas kopi aktivasi NaOH	Ibuprofen, Diklofenak, Naproxen	pH= 7 ; dosis=150 mg/L; T=288 K; t= 24 jam	192,07 μ mol/g	Shin dkk., 2021
Lumpur granul aerob	Ciprofloksasin	pH=7	2,94 mg/g	Ferreira dkk., 2016
Kulit jeruk bali dimodifikasi KOH	Carbamazepin	pH=4,4; pirolisis 400 °C	286,5 mg/g	Chen dkk., 2017
Daun teh tersulfonasi	Sulfametoksazol dan bisfenol A	pH=4; T=65 °C	258,87 mg/g; 236,80 mg/g	A. Ahsan dkk. 2018
Serbuk gergaji dimodifikasi Co/Fe	Cefotaksime	pH=5; pirolisis 500 °C	Penyisihan 99,23%	Wu dkk., 2018
Karbon aktif kayu akasia diaktivasi asam fosfat	Amoksisillin dan Ciprofoxacin	pH=6; dosis=500 mg/L; T= 303 K	714,29 mg/g; 370,37 mg/g	Chandrasekaran dkk., 2020
Karbon aktif biji zaitun aktivasi asam fosfat	Amoxicillin	pH=4,9; dosis=25 mg/L; T= 20 °C	67,7 mg/g; 57 mg/g	Limousy dkk., 2017
Biochar tongkol jagung	Ciprofloksacin (CFX), Ofloxacin (OFX), dan Delafloxacin (DLX)	pH=7,2; dosis=50 mg/L; t=30 menit	399,6 μ g/g; 93,9 μ g/g; 306,0 μ g/g.	Dang dkk., 2022
Komposit tongkol jagung MOF@COF	Sulfonamide	pH=5; dosis=30 mg/L, rasio UiO-66-NH ₂ :TpBD = 5:3	54,4 μ g/L	N. Zhang dkk., 2022
Kulit Carica papaya	Dikloksasilin	pH=3; t= 3 jam; T= 28 °C	215,9 mg/g	Nieva dkk., 2019
Limbah batang jamur	Parasetamol dan 17 α -ethynyl estradiol	T= 30 menit	338,08 mg/g; 18,95 mg/g	Jesus dkk., 2019
Batang tanaman kelor	Diklofenak	pH=7; t=30 jam; T=298-328K	60,81 mg/g	Viotti dkk., 2019
Kulit kacang	Ibuprofen	pH=4,75; T=50 °C	50 mg/g	Bello dkk., 2019
Biochar manik tongkol jagung aktivasi H ₂ SO ₄ dan natrium alginat	Ciprofloksasin	pH=6; T=298 K	97,1 mg/g	J. Chen dkk., 2021



Gambar 3. Kemungkinan mekanisme adsorpsi (diadaptasi dari J. Wang dan Guo, 2020)



Gambar 2. Amoksisillin terprotonasi

Mekanisme adsorpsi meliputi adsorpsi kimia yang sesuai dengan pembentukan ikatan kimia, adsorpsi fisik yang terkait dengan gaya van der Waals, dan pertukaran ion yang disajikan pada Gambar 3.

Gambar 3 menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi melibatkan adsorpsi kimia mengikuti formasi ikatan kimia pada adsorben dan adsorbat, sedangkan adsorpsi fisik berkaitan dengan ikatan Van der Waals dan pertukaran ion (J. Wang dan Guo, 2020). Proses adsorpsi pada lapisan adsorben mono layer melibatkan kemisorpsi (adsorpsi kimia) dengan distribusi situs adsorpsi yang homogen antara adsorben dengan adsorbat. Sedangkan pada lapisan multi layer terjadi adsorpsi fisik dengan distribusi situs adsorpsi yang heterogen dengan kapasitas adsorpsi yang lebih besar dari lapisan mono layer, dikarenakan adanya beberapa lapisan yang tersedia. Pertukaran ion adalah reaksi reversibel antara ion dalam adsorbat dan ion dalam adsorben. Ketika beberapa ion dalam adsorbat diadsorpsi oleh adsorben penukar ion, adsorben akan melepaskan ion ekuivalen kembali ke dalam adsorbat untuk mempertahankan kenetralan listrik dalam larutan. Senyawa aktif farmasi tidak mudah diubah menjadi bentuk ionik (Semerjian, 2018).

Mekanisme adsorpsi telah diteliti sebelumnya dengan pemodelan data kesetimbangan adsorpsi, karakterisasi adsorben sebelum dan sesudah adsorpsi, studi dinamika molekul, dan perhitungan teori fungsi densitas. Di antara beberapa metode ini, pemodelan data adsorpsi dengan model isotherm adalah yang paling nyaman dan banyak digunakan. Model isotherm dalam kesetimbangan menunjukkan hubungan antara jumlah adsorbat yang dapat diadsorpsi oleh adsorben (q_e) dengan konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam fase fluida (C_e). Kedua parameter ini sangat penting dalam desain sistem adsorpsi. Bentuk kurva keseimbangan akan membantu menjelaskan fenomena terkait interaksi antara adsorbat dan adsorben (Piccin et al., 2017). Selain itu, model isotherm adsorpsi dapat memberikan informasi tentang afinitas antara molekul dan kapasitas adsorpsi maksimum, yang penting dalam evaluasi kinerja adsorben. Beberapa model isotherm yang digunakan dalam menentukan kapasitas adsorpsi antara lain model Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, Dubinin-Raduskevich, Khan, dll. Penentuan model isotherm adsorpsi terbaik mengacu

pada isotherm yang dapat memodelkan data eksperimen terbaik, dengan nilai koefisien determinasi (R^2) yang tinggi atau nilai parameter statistik lainnya yang rendah, seperti chi-kuadrat nonlinier (c^2) dan residual sum of squares error (SSE) (J. Wang & Guo, 2020a). Data biosorpsi yang diperoleh pada kondisi nonequilibrium dapat dikaji menggunakan model kinetika adsorpsi menggunakan persamaan orde pertama/ *pseudo first order* (PFO) dan persamaan orde kedua/ *pseudo second order* (PSO) (J. Wang & Guo, 2020b).

Mekanisme adsorpsi yang menggunakan adsorben dari biomassa dapat disebut dengan mekanisme biosorpsi. Mekanisme biosorpsi adsorbat senyawa aktif farmasi dengan struktur aromatik dan adanya gugus fungsi pada biosorben dapat menyebabkan interaksi π EDA. Interaksi π EDA dengan permukaan biochar dan interaksi hidrofobik merupakan mekanisme biosorpsi yang utama. Keberadaan gugus fungsi pada biochar dapat menyebabkan pembentukan interaksi elektrostatis yang tergantung pada pH adsorbat, sedangkan keberadaan atom hidrogen, adanya perbedaan keelektronegatifan antar atom yang tinggi dan adanya pasangan elektron bebas pada biochar dan adsorbat dapat menyebabkan terbentuknya ikatan hidrogen. Suatu adsorbat juga dapat memasuki pori biochar sebagai akibat dari pengisian pori pada biochar atau kompleksasi dengan logam yang ada pada komposit, abu, atau residu non-karbonisasi (Awasthi, 2022; Krasucka et al., 2021). Mekanisme biosorpsi senyawa aktif farmasi pada biochar murni dan biochar termodifikasi disajikan pada Gambar 4.

Gambar 4 menunjukkan bahwa biosorpsi senyawa aktif farmasi ke biochar murni dan biochar modifikasi terjadi melalui mekanisme yang berbeda tergantung pada sifat biosorben, jenis senyawa aktif farmasi, pH larutan dan pH *point of zero change* (pH_{pzc}) dari biochar yang digunakan (Rajapaksha et al., 2019). pH_{pzc} merupakan pH pertemuan antara garis lurus dari kurva pH awal terhadap pH akhir (pada nilai pH awal = pH akhir) dengan pH akhir dari larutan yang digunakan untuk perendaman adsorben selama 48 jam. Senyawa aktif farmasi menjadi terionisasi tergantung pada pH larutannya. Permukaan biochar akan bermuatan positif/ negatif/ netral tergantung pada pH larutan dan pH_{pzc} biochar. Misalnya, jika permukaan biochar bermuatan negatif pada pH larutan basa, maka molekul tetrasiklin dan sulfonamida dapat terionisasi membentuk muatan negatif. Karena kedua muatan negatif maka gaya tolak elektrostatis akan mendominasi mekanisme biosorpsi antara molekul tetrasiklin dan sulfonamida dengan dan permukaan biochar (Dang et al., 2022; Shin et al., 2021; H. Wang et al., 2018). Pada kondisi pH larutan $< pH_{pzc}$, permukaan biochar bermuatan negatif yang mendorong adsorpsi senyawa aktif farmasi bermuatan positif melalui interaksi elektrostatis. Pada pH larutan $> pH_{pzc}$, permukaan

biochar bermuatan positif dan menghindari adsorpsi senyawa aktif bermuatan positif karena tolakan elektrostatik (H. Wang et al., 2018). Biochar yang diproduksi dengan pirolisis suhu rendah (<700 °C) menyebabkan terbentuknya gugus fungsi yang mengandung oksigen. Adanya oksigen pada biochar yang berinteraksi dengan hidrogen pada senyawa aktif farmasi yang memiliki perbedaan keelektronegatifan tinggi menyebabkan terbentuknya ikatan hidrogen dan kompleksasi permukaan. Namun, adanya beberapa gugus fungsi oksigen juga dapat menyebabkan terbentuknya molekul air yang lebih besar di sekitarnya sehingga menciptakan persaingan yang lebih kuat untuk luas permukaan biochar yang tersedia (Wu et al., 2021).

Pertukaran ion dapat terjadi apabila kation organik pada senyawa aktif farmasi bertukar dengan kation yang ada pada permukaan biochar. Adanya lempung/*clay* yang terdapat pada permukaan biochar juga mendukung adsorpsi fisik yang terjadi melalui interaksi interkalasi. Interkalasi terjadi dari senyawa aktif farmasi yang memasuki lapisan struktur lempung sehingga lapisan lempung mengembang. Sebagian besar obat-obatan terdiri dari cincin aromatik yang berinteraksi dengan cincin aromatik biochar melalui interaksi π - π dengan mekanisme donor akseptor elektron. Modifikasi logam dan oksida logam menstimulasi proses biosorpsi antibiotik melalui interaksi elektrostatik dan kompleksasi permukaan (Li et al., 2017).

Beberapa referensi mengenai mekanisme biosorpsi yang terlibat dalam biosorpsi senyawa aktif farmasi menggunakan biochar murni dan biochar termodifikasi disajikan pada Tabel 2.

Beberapa kemungkinan mekanisme biosorpsi yang dapat terjadi pada biochar adalah sebagai berikut (Cheng et al., 2021):

a. Pengisian pori

Proses adsorpsi melibatkan fisisorpsi yang merupakan pengisian pori dan difusi intrapartikel. Pengisian pori terjadi karena ukuran kecil biochar yang dimodifikasi. Kapasitas adsorpsi berkorelasi positif dengan luas permukaan spesifik dan ukuran pori. Adsorpsi permukaan adalah salah satu mekanisme fisisorpsi utama (Y. Wang et al., 2020).

b. Interaksi ikatan π - π EDA

Interaksi ini merupakan interaksi lemah yang terjadi di antara cincin aromatik. Adsorben dan adsorbat terikat bersama oleh transfer elektron antara donor dan akseptor elektron. Mekanisme adsorpsi merupakan mekanisme utama dalam proses adsorpsi pada adsorben yang mengandung karbon dalam menyerap polutan. Ketika biochar digunakan untuk mengadsorpsi emerging kontaminan, proses adsorpsi akan dipengaruhi oleh mekanisme interaksi ikatan π - π pada oxytetrasiklin, tetrasiklin (H. Wang et al., 2018), ciprofloksasin, sulfonamida, *endocrine disrupting chemical* (EDCs) dan carbamazepine (Kyzas et al., 2014). Interaksi π - π dalam cincin

benzena dari adsorbat dan adsorben juga dapat ditunjukkan dari adanya perubahan puncak serapan sebelum dan setelah adsorpsi (Zhao et al., 2020).

c. Ikatan Hidrogen dan Gugus fungsi

Gugus fungsi adalah atom atau gugus atom yang menentukan sifat kimia senyawa organik. Beberapa gugus fungsi dapat bereaksi satu sama lain, dan dapat membentuk ikatan hydrogen (Avil & Ruiz-pulido, 2020; Steigerwald & Ray, 2021). Pembentukan ikatan hidrogen terjadi akibat perbedaan keelektronegatifan antar atom, gugus fungsi memiliki energi ikatan yang kuat dan tidak mudah untuk diputuskan. Ikatan hidrogen dan hidrofobisitas adalah mekanisme utama yang mempengaruhi adsorpsi Ethynyl estradiol oleh biochar. Pada proses pirolisis, peningkatan suhu akan mengubah interaksi adsorpsi ethynil estradiol oleh biochar dari ikatan hidrogen menjadi interaksi (Dong dkk., 2015).

d. Pertukaran Ion

Pertukaran ion adalah reaksi reversibel antara ion dalam cairan fase dan ion dalam fase padat. Ketika beberapa ion dalam cairan diadsorpsi oleh padatan penukar ion, padatan akan melepaskan ion ekivalen kembali ke dalam larutan untuk mempertahankan kenetralan listrik dalam larutan. Senyawa organik tidak mudah diubah menjadi bentuk ionik. Oleh karena itu, pertukaran ion jarang terjadi ketika biochar mengadsorpsi emerging kontaminan. Namun, beberapa penelitian juga menunjukkan bahwa pertukaran ion dapat ada dalam proses adsorpsi emerging kontaminan pada biochar (Cunha et al., 2020; Semerjian, 2018). Misalnya, biochar limbah lumpur yang dimodifikasi dengan kitosan dan Fe/S (biochar Fe/S) untuk penyisihan tetrasiklin di air menunjukkan bahwa gaya tarik elektrostatik, interaksi ikatan π - π , pengisian pori, ikatan silikat, dan ikatan hidrogen adalah yang utama mekanisme untuk menghilangkan biochar dari tetrasiklin. Selain itu, khelasi dan pertukaran ion juga merupakan mekanisme adsorpsi biochar Fe/S-4 untuk tetrasiklin (K. Wang et al., 2021).

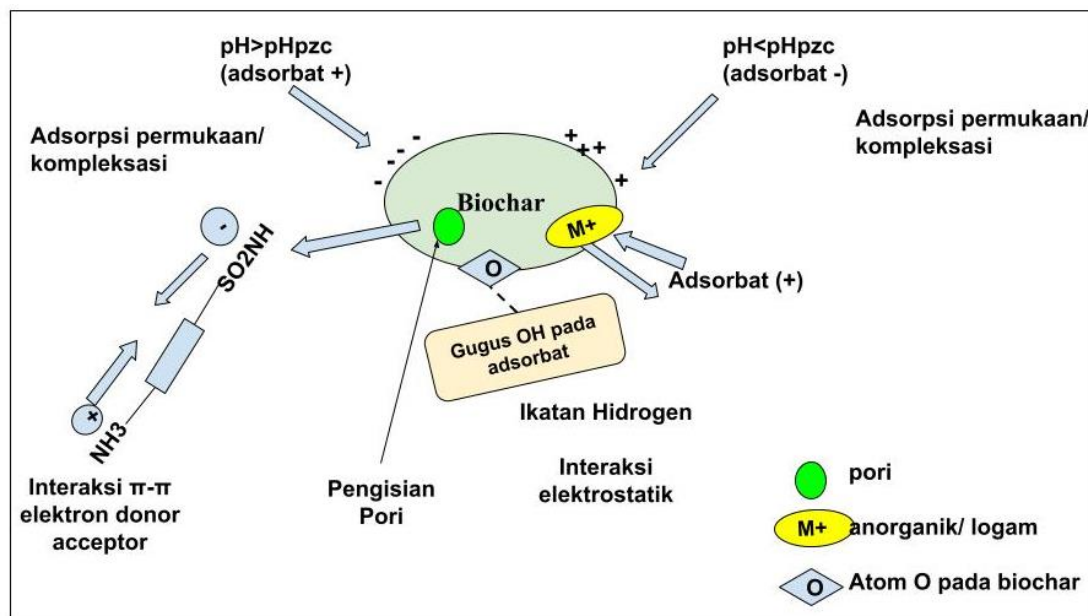
e. Interaksi elektrostatik

Interaksi elektrostatik adalah inti dari pembentukan ikatan ionik yang meliputi gaya tarikan dan tolakan elektrostatik. Ikatan ion adalah ikatan kimia yang terbentuk dari interaksi elektrostatik antara anion dan kation yang dihasilkan setelah atom mendapatkan dan kehilangan elektron (Syeda et al., 2022). Studi sebelumnya telah menunjukkan bahwa interaksi elektrostatik memainkan peran dominan selama adsorpsi tetrasiklin, sulfonamida, bisphenol A dan naproxen ke biochar (Jiang et al., 2019; Tomul et al., 2021). Adsorpsi sulfonamida ke biochar yang dimodifikasi menunjukkan kinerja adsorpsi di bawah kondisi asam. Interaksi elektrostatik dapat terjadi selama proses adsorpsi. Ketika pH meningkat dari 5.0 menjadi 9.0, kapasitas

- adsorpsi yang biochar untuk menyisihkan tetrasiklin meningkat, yang disebabkan oleh peningkatan daya tarik-menarik elektrostatis antara tetrasiklin dan biochar (Peiris et al., 2020).
- f. Interaksi hidrofobik
Ketika senyawa organik non polar (seperti hidrokarbon) ada dalam molekul, menimbulkan gaya tolak menolak antar molekul air. Penolakan gaya tersebut merupakan interaksi hidrofobik (S. Chen dkk., 2021). Mekanisme adsorpsi ini juga terjadi dalam proses adsorpsi emerging kontaminan dengan biochar, seperti estrogen, ethynyl estradiol, tylosin dan sulfonamida. Biochar yang dimodifikasi dengan alkali memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi untuk ethynyl estradiol daripada biochar lain yang dimodifikasi, yang dikaitkan dengan luas permukaan spesifik yang lebih tinggi dan hidrofobisitas yang sangat baik (D. Zhang et al., 2015). Mekanisme adsorpsi biochar dari batang kapas yang dimodifikasi untuk menyerap sulfonamida melibatkan interaksi Van der Waals dan hidrofobisitas dalam perilaku adsorpsi SA (Braschi et al., 2010).
- g. Interaksi asam basa Lewis
Interaksi ini terjadi akibat adanya pelepasan elektron oleh basa Lewis dan penerimaan elektron asam Lewis. Penelitian sebelumnya terjadi pada mekanisme biochar bamboo dalam menyisihkan sulfametazin (Ahmed dkk., 2017).

- h. Interaksi Van der Waals
Interaksi ini merupakan interaksi yang lemah interaksi antara dipol sesaat yang terbentuk dari senyawa polutan organik yang bersifat nonpolar akibat adanya atraksi dipol permanen. Interaksi ini terjadi pada biochar kayu pinus dalam menyisihkan ibuprofen dalam larutan setelah mekanisme atraksi dipol permanen (Essandoh dkk., 2015).
- i. Atraksi dipol permanen
Atraksi dipol permanen terjadi akibat adanya polarisasi ion molekul organik nonpolar dengan molekul polar. Apabila suatu molekul polar didekatkan dengan molekul non polar, muatan nonpolar akan terdistraksi dan terpolarisasi membentuk dipol-dipol listrik.
- j. Fotodegradasi
Mekanisme ini merupakan proses peruraian senyawa organik dengan bantuan energi foton, seperti pada mekanisme biochar jerami alang-alang dengan modifikasi TiO₂ dalam menyisihkan sulfametoksazol (Zhang dkk., 2017).

Berdasarkan penjelasan di atas maka mekanisme biosorpsi senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi meliputi interaksi elektrostatis, interaksi ikatan π - π elektron donor aseptor, ikatan hidrogen, pengisian pori, interaksi hidrofobik, pertukaran ion, interaksi asam basa Lewis, Gaya Van der Waals, atraksi dipol permanen, dan fotodegradasi.



Gambar 4. Mekanisme Biosorpsi Senyawa Aktif Farmasi pada Biochar murni dan Biochar Termodifikasi (diadaptasi dari Rajapaksha dkk., 2019)

Tabel 2 Mekanisme biosorpsi yang terlibat dalam biosorpsi kontaminan produk farmasi menggunakan biochar murni dan biochar termodifikasi

Biosorben	Adsorbat	Mekanisme biosorpsi	Referensi
Biochar ampas kopi aktivasi NaOH	Ibuprofen, Diklofenak, Naproxen	Interaksi hidrofobik, interaksi π - π dan ikatan hidrogen	Shin dkk., 2021
Biochar bambu	Sulfametazin, sulfametoksazol, sulfatiazol	Interaksi asam basa Lewis, Interaksi π - π elektron donor acceptor, ikatan hidrogen	Ahmed dkk., 2017
Biochar Lumpur dimodifikasi ZnCl ₂	Levofloksasin	Pengisian pori, ikatan hydrogen, interaksi π - π , kompleksasi permukaan, interaksi elektrostatis	Wu dkk., 2021
Biochar sekam padi	Tetrasiklin	Interaksi π - π elektron donor acceptor	Wang dkk., 2017
Biochar kotoran sapi	Oksitetrasiklin	Interaksi π - π elektron donor acceptor, pengisian pori, dan adsorpsi situs spesifik	Li dkk., 2017
Biochar tongkol jagung MOF@COF	Sulfonamide	Interaksi elektrostatis, interaksi π - π elektron donor acceptor, pengisian pori dan ikatan hidrogen	N. Zhang dkk., 2022
Biochar kulit kelapa dengan modifikasi Fe ₃ O ₄	Carbamazepin dan tetrasiklin	Pengisian pori dan kompleksasi permukaan	Shan dkk., 2016
Biochar jerami alang-alang dengan modifikasi TiO ₂	Sulfametoksazol	Fotodegradasi	Zhang dkk., 2017
Biochar ampas kopi tersulfonasi	Sulfametoksazol	Interaksi π - π dan interaksi elektrostatis	M. A. Ahsan dkk. 2018
Biochar manik tongkol jagung aktivasi H ₃ PO ₄ dan natrium alginat	Ciprofloksasin	Pengisian pori, interaksi elektrostatis, interaksi π - π , ikatan hidrogen	J. Chen dkk., 2021
Biochar tongkol jagung	Ciprofloksasin, ofloksasin, dan delafloksasin	Interaksi elektrostatis, interaksi π - π elektron donor akseptor, ikatan hidrogen, pengisian pori	Dang dkk., 2022
Biochar serbuk gergaji	Diklofenak	Interaksi elektrostatis, interaksi π - π elektron donor akseptor, ikatan hidrogen,	Priyan dkk., 2021

5. Kesimpulan

Dari beberapa studi literatur yang telah dipelajari maka dapat disimpulkan bahwa mekanisme biosorpsi senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi meliputi interaksi elektrostatis, interaksi ikatan π - π donor dan aseptor elektron, ikatan hidrogen, pengisian pori, interaksi hidrofobik, pertukaran ion, interaksi asam basa Lewis, Gaya Van der Waals, atraksi dipol permanen, dan fotodegradasi. Sifat kimia yang bervariasi dan perubahan sifat spesifik dari senyawa aktif farmasi (POPs dalam limbah cair industri farmasi) dengan faktor lingkungan membuat proses sorpsi lebih kompleks di lingkungan nyata. Biosorben tunggal biasanya kurang efektif untuk beragam kelompok senyawa aktif farmasi karena kompleksitas sifat senyawa kimianya. Oleh karena itu, kombinasi karakteristik fisikokimia biosorben yang berbeda dapat membantu menyisihkan senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi. Arah pengembangan penelitian berikutnya yaitu pengembangan biosorben dari limbah pertanian ataupun limbah industri yang dimodifikasi untuk mengoptimalkan kapasitas biosorpsi senyawa POPs dalam pengolahan limbah cair industri farmasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih sebesar-besarnya kepada Pusat Layanan Pembiayaan Pendidikan (Puslapdik) dan Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) atas pembiayaan BPP pada program Doktor Teknik Lingkungan Institut Teknologi Bandung dan Program Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat dan Inovasi (P2MI)

Institut Teknologi Bandung sehingga dapat menyusun artikel review ini dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Adeuwuyi, A. (2020). Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. *Water (Switzerland)*, 12(6), 1-31. <https://doi.org/10.3390/W12061551>
- Ahsan, A., Islam, T., Hernandez, C., Kim, H., Lin, Y., Curry, M. L., Gardea-torresdey, J., & Noveron, J. C. (2018). Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole and Bisphenol A from Contaminated Water using Functionalized Carbonaceous Material Derived from Tea Leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4215-4225. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.022>
- Ahsan, M. A., Islam, M. T., Imam, M. A., Hyder, A. H. M. G., Jabbari, V., Dominguez, N., & Noveron, J. C. (2018). Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6602-6611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.004>
- Akpomie, K. G., & Conradie, J. (2020). Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants . A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(4), 1085-1112. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00995-x>
- An, W., Duan, L., Zhang, Y., Zhou, Y., Wang, B., & Yu, G. (2022). Pollution characterization of pharmaceutically active compounds (PhACs) in the northwest of Tai Lake Basin, China : Occurrence , temporal changes , riverine flux and risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 422(May 2021), 126889. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126889>
- Anfar, Z., Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Amedlous, A., Ait El Fakir, A., Jada, A., & El Alem, N. (2020). Recent trends on numerical investigations of response surface

- methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(10), 1043-1084.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1642835>
- Avil, J. I., & Ruiz-pulido, G. (2020). Nano-sorbent materials for pharmaceutical based wastewater effluents - An overview. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2(June).
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100028>
- Awasthi, M. K. (2022). Engineered biochar: A multifunctional material for energy and environment. *Environmental Pollution*, 298(July 2021), 118831.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118831>
- Bello, O. S., Alao, O. C., & Alagbada, T. C. (2019). Biosorption of ibuprofen using functionalized bean husks. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13(May), 100151. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100151>
- Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., & Martucci, A. (2010). Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 218-225.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.066>
- Chandrasekaran, A., Patra, C., Narayanasamy, S., & Subbiah, S. (2020). Adsorptive removal of Ciprofloxacin and Amoxicillin from single and binary aqueous systems using acid-activated carbon from *Prosopis juliflora*. *Environmental Research*, 188(April), 109825.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109825>
- Chaukura, N., Gwenzi, W., Tavengwa, N., & Manyuchi, M. M. (2016). Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. *Environmental Development*, 19, 84-89.
<https://doi.org/10.1016/j.envdev.2016.05.002>
- Chen, J., Ouyang, J., Cai, X., Xing, X., Zhou, L., Liu, Z., & Cai, D. (2021). Removal of ciprofloxacin from water by millimeter-sized sodium alginate/H3PO4 activated corncob-based biochar composite beads. *Separation and Purification Technology*, 276(July), 119371.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119371>
- Chen, S., Xie, J., & Wen, Z. (2021). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from waterbody using a revolving algal biofilm (RAB) reactor. In *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier.
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., & Gao, B. (2021). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environmental Pollution*, 273, 116448.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>
- Cunha, M. R., Lima, E. C., Lima, D. R., da Silva, R. S., Thue, P. S., Seliem, M. K., Sher, F., dos Reis, G. S., & Larsson, S. H. (2020). Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104506. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104506>
- Dang, B. T., Gotore, O., Ramaraj, R., Unpaprom, Y., Whangchai, N., Bui, X. T., Maseda, H., & Itayama, T. (2022). Sustainability and application of corncob-derived biochar for removal of fluoroquinolones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(3), 913-923.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01222-x>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128-146.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., & Mantzavinou, D. (2017). Boron-doped diamond oxidation of amoxicillin pharmaceutical formulation: Statistical evaluation of operating parameters, reaction pathways and antibacterial activity. *Journal of Environmental Management*, 195, 100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.035>
- Gaur, N., Narasimhulu, K., & Pydisetty, Y. (2018). Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1602-1631.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.076>
- Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K. T., & Sudesh, K. (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294(December 2021), 133764.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764>
- Grifoni, M., Pedron, F., Rosellini, I., & Petruzzelli, G. (2019). From waste to resource: Sorption properties of biological and industrial sludge. In *Industrial and Municipal Sludge: Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery*. Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815907-1.00026-X>
- Hassan, M., Naidu, R., Du, J., Liu, Y., & Qi, F. (2020). Critical review of magnetic biosorbents: Their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 702, 134893.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134893>
- Jesus, J. De, Ingrid, A., Gomes, F., Angrizani, R., Oliveira, D., Faustino, A., Vinicius, M., & Grotto, D. (2019). Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. *Chemosphere*, 237.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124515>
- Jiang, S.-F., Ling, L.-L., Chen, W.-J., Liu, W.-J., Li, D.-C., & Jiang, H. (2019). High efficient removal of bisphenol A in a peroxymonosulfate/iron functionalized biochar system: Mechanistic elucidation and quantification of the contributors. *Chemical Engineering Journal*, 359, 572-583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.124>
- Karić, N., Maia, A. S., Teodorović, A., Atanasova, N., Langergraber, G., Crini, G., Ribeiro, A. R. L., & Đolić, M. (2021). Bio-waste valorisation: agricultural wastes as biosorbents for removal of (in)organic pollutants in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal Advances*, 100239.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100239>
- Krasucka, P., Pan, B., Sik Ok, Y., Mohan, D., Sarkar, B., & Oleszczuk, P. (2021). Engineered biochar - A sustainable solution for the removal of antibiotics from water. *Chemical Engineering Journal*, 405(June 2020), 126926.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126926>
- Kyzas, G. Z., Fu, J., & Matis, K. A. (2014). New biosorbent materials: Selectivity and bioengineering insights. *Processes*, 2(2), 419-440.
<https://doi.org/10.3390/pr2020419>
- Lessa, E. F., Nunes, M. L., & Fajardo, A. R. (2018). Chitosan/waste coffee-grounds composite: An efficient and eco-friendly adsorbent for removal of

- Nurhidayanti, N., Syafila M., Effendi, A. J., dan Putri, D. W. (2023). Mekanisme Biosorpsi Senyawa Polutan Organik Persisten (POPs) dalam Pengolahan Limbah Cair Industri Farmasi: Suatu Review. *Jurnal Ilmu Lingkungan*, 21 (2), 408-419, doi:10.14710/jil.21.2.408-419
- pharmaceutical contaminants from water. In *Carbohydrate polymers*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>
- Limousy, L., Ghouma, I., Ouederni, A., & Jeguirim, M. (2017). Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 9993–10004. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7404-8>
- Maged, A., Dulanja, P., Yang, X., Pathirannahalage, C., Bhatnagar, A., & Sik, Y. (2021). New mechanistic insight into rapid adsorption of pharmaceuticals from water utilizing activated biochar. *Environmental Research*, 202(May), 111693. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111693>
- Mahouachi, L., Rastogi, T., Palm, W. U., Ghorbel-Abid, I., Ben Hassen Chehimi, D., & Kümmerer, K. (2020). Natural clay as a sorbent to remove pharmaceutical micropollutants from wastewater. *Chemosphere*, 258, 127213. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127213>
- Morosanu, I., Teodosiu, C., Fighir, D., & Paduraru, C. (2019). Simultaneous biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 132, 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.029>
- Negrete-Bolagay, D., Zamora-Ledezma, C., Chuya-Sumba, C., De Sousa, F. B., Whitehead, D., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. *Journal of Environmental Management*, 300(May), 113737. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>
- Nguyen, V., Meejoo, S., & Wantala, K. (2020). Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8309–8337. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.028>
- Nieva, A. D., Buenafe, R. J. Q., Orense, L. M. S., & ... (2019). Biosorption of doxycycline using Carica papaya L. peels. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 344. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/344/1/012010/meta>
- Özer, A., & Turabik, M. (2010). Competitive Biosorption of Acid Dyes from Binary Solutions onto Enteromorpha prolifera: Application of the First Order Derivative Spectrophotometric Analysis Method. *Separation Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01496390903418071>
- Park, C. M., Kim, Y. M., Kim, K.-H., Wang, D., Su, C., & Yoon, Y. (2019). Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. *Chemosphere*, 221, 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.063>
- Peiris, C., Nawalage, S., Wewalwela, J. J., Gunatilake, S. R., & Vithanage, M. (2020). Biochar based sorptive remediation of steroidal estrogen contaminated aqueous systems: A critical review. *Environmental Research*, 191. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110183>
- Pi, Y., Li, X., Xia, Q., Wu, J., Li, Y., Xiao, J., & Li, Z. (2018). Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Engineering Journal*, 337, 351–371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>
- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., De Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2
- Priyan, V. V., Shahnaz, T., Suganya, E., & Sivaprakasam, S. Narayanasamy, S. (2021). Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: Phyto, Microbial and Fish toxicity studies. In *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier.
- Rajapaksha, A. U., Dilrukshi Premarathna, K. S., Gunarathne, V., Ahmed, A., & Vithanage, M. (2019). Sorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water and wastewater. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, 213–238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00009-3>
- Reddy, H.K.D., Vijayaraghavan, K., Kim, J. A., & Yun, Y. S. (2017). Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 242, 35–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.002>
- Ren, B., Shi, X., Jin, X., Wang, X. C., & Jin, P. (2021). Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in urban sewers: Degradation, intermediate products and environmental risk. *Chemical Engineering Journal*, 404(July 2020), 127024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127024>
- Semerjian, L. (2018). Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (Pinus halepensis) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. In *Environmental technology & innovation*. Elsevier.
- Shin, J., Kwak, J., Lee, Y., Kim, S., & Choi, M. (2021). Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: Contribution of hydrophobic and p-p. *Environmental Pollution*, 270, 116244. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116244>
- Singh, S., Kumar, V., Anil, A. G., Kapoor, D., Khasnabis, S., Shekar, S., Pavithra, N., Samuel, J., Subramanian, S., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2021). Adsorption and detoxification of pharmaceutical compounds from wastewater using nanomaterials: A review on mechanism, kinetics, valorization and circular economy. *Journal of Environmental Management*, 300(January), 113569. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113569>
- Steigerwald, J. M., & Ray, J. R. (2021). Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto activated spent coffee grounds biochar in synthetic wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2, 100025. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.100025>
- Syeda, H. I., Sultan, I., Razavi, K. S., & Yap, P. S. (2022). Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 46(October 2021), 102446.

- <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102446>
- Thirunavukkarasu, A., Nithya, R., & Sivashankar, R. (2021). Continuous fixed-bed biosorption process: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100188. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100188>
- Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R. A., & Hamdani, M. (2021). Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. *Groundwater for Sustainable Development*, 13(October 2020), 100575. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100575>
- Tiwari, B., Drogui, P., & Tyagi, R. D. (2020). Removal of emerging micro-pollutants from pharmaceutical industry wastewater. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819594-9.00018-8>
- Tomul, F., Arslan, Y., Kabak, B., & Trak, D. (2021). Adsorption process of naproxen onto peanut shell-derived biosorbent: important role of n- π interaction and van der Waals force. *Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1002/jctb.6613>
- Verlicchi, P., Zambello, E., & Al Aukidy, M. (2013). Removal of pharmaceuticals by conventional wastewater treatment plants. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (2nd ed., Vol. 62). Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62657-8.00008-2>
- Viotti, P. V., Moreira, W. M., Santos, O. A. A. dos, Bergamasco, R., Vieira, A. M. S., & Vieira, M. F. (2019). Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. *Journal of Cleaner Production*, 219, 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>
- Wang, H., Fang, C., Wang, Q., Chu, Y., Song, Y., Chen, Y., & Xue, X. (2018). Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure. *RSC Advances*, 8(29), 16260-16268. <https://doi.org/10.1039/c8ra01454j>
- Wang, J., & Guo, X. (2020a). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, J., & Guo, X. (2020b). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390(January), 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, K., Zhuang, T., Su, Z., Chi, M., & Wang, H. (2021). Antibiotic residues in wastewaters from sewage treatment plants and pharmaceutical industries: Occurrence, removal and environmental impacts. *Science of The Total Environment*, 788, 147811. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147811>
- Wang, Y., Jing, B., Wang, F., Wang, S., Liu, X., Ao, Z., & Li, C. (2020). Mechanism Insight into enhanced photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in natural water matrix over crystalline graphitic carbon nitrides. *Water Research*, 180. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115925>
- Wu, Q., Zhang, Y., Cui, M. hua, Liu, H., Liu, H., Zheng, Z., Zheng, W., Zhang, C., & Wen, D. (2021). Pyrolyzing pharmaceutical sludge to biochar as an efficient adsorbent for deep removal of fluoroquinolone antibiotics from pharmaceutical wastewater: Performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, July, 127798. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127798>
- Yaqubi, O., Tai, M. H., Mitra, D., Gerente, C., Neoh, K. G., Wang, C. H., & Andres, Y. (2021). Adsorptive removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solution by leached carbon black waste and chitosan-carbon composite beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104988>
- Zazou, H., Afanga, H., Akhouairi, S., Ouchtak, H., Addi, A. A., Akbour, R. A., Assabbane, A., Douch, J., Elmchaouri, A., Duplay, J., Jada, A., & Hamdani, M. (2019). Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 214-221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>
- Zhang, D., Ran, Y., Cao, X., Mao, J., Cui, J., & ... (2015). Biosorption of nonylphenol by pure algae, field-collected planktons and their fractions. In ... *Pollution*. Elsevier.
- Zhang, N., Bao, T., Gao, Y., Xu, X., & Wang, S. (2022). Growth of MOF@COF on corncob as effective adsorbent for enhancing adsorption of sulfonamides and its mechanism. *Applied Surface Science*, 580(December 2021), 152285. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152285>
- Zhao, Y., Cho, C. W., Wang, D., Choi, J. W., Lin, S., & Yun, Y. S. (2020). Simultaneous scavenging of persistent pharmaceuticals with different charges by activated carbon fiber from aqueous environments. *Chemosphere*, 247, 125909. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125909>