

Uji Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Cu^{2+} Menggunakan Hidrochar *Eichhornia Crassipes* Termodifikasi H_2O_2

Lia Nur Khanifa¹, Mulyatun², Ervin Tri Suryandari³

¹Jurusan Kimia Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang

*E-mail: lianurchanifa@gmail.com

Abstrak

*Hidrochar yang disintesis dari *Eichhornia crassipes* dapat digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi ion logam Cu^{2+} . Dalam penelitian ini, hidrochar disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan berbagai variasi suhu serta dimodifikasi menggunakan H_2O_2 . Hasil karakterisasi FTIR pada suhu 220, 240, 260 dan 280°C menunjukkan hidrochar mengandung gugus fungsi hidroksil, karbonil, karboksil dan amina. Hasil SEM menunjukkan morfologi permukaan pada hidrochar termodifikasi lebih kasar dan tidak teratur dibandingkan dengan hidrochar tanpa modifikasi. Modifikasi menggunakan H_2O_2 pada hidrochar menunjukkan peningkatan komposisi unsur oksigen pada hidrochar termodifikasi. Berdasarkan kemampuan adsorpsi menunjukkan hidrochar termodifikasi lebih efektif dalam menyerap ion logam Cu^{2+} dibandingkan dengan hidrochar tanpa modifikasi. Hal tersebut ditunjukkan berdasarkan nilai kapasitas adsorpsi pada suhu 240°C, dimana pada hidrochar termodifikasi memiliki nilai kapasitas adsorpsi sebesar 3,4703 mg/g sedangkan pada hidrochar tanpa modifikasi sebesar 1,5349 mg/g. Suhu hidrotermal dapat mempengaruhi nilai kapasitas adsorpsi ion logam Cu^{2+} . Pada penelitian ini nilai kapasitas adsorpsi terbaik pada suhu 240°C sebesar 3,4703 mg/g.*

Kata kunci: Hidrochar; Hidrochar Termodifikasi; Adsorpsi; Ion Logam Cu^{2+}

Abstract

*Hydrochar synthesized from *Eichhornia crassipes* can be used as an adsorbent for adsorption of Cu^{2+} metal ions. In this study, hydrochar was synthesized using a hydrothermal method with various temperature variations and modified using H_2O_2 . The results of FTIR characterization at temperatures 220, 240, 260 and 280°C showed that hydrochar contained hydroxyl, carbonyl, carboxyl and amine function groups. SEM results show that the surface morphology of modified hydrochar is more rough and irregular compared to hydrochar without modification. Modifications using H_2O_2 on hydrochar showed an increase in the composition of the oxygen element in modified hydrochar. Based on the ability of adsorption shows modified hydrochar is more effective in absorbing Cu^{2+} metal ions compared to hydrochar without modification. This is shown based on the value of the adsorption capacity at 240°C, where the modified hydrochar has an adsorption capacity value of 3.4703 mg/g while the hydrochar without modification is 1.5349 mg/g. Hydrothermal temperature can affect the adsorption capacity of Cu^{2+} metal ions. In this study the best value of adsorption capacity at 240°C was 3.4703 mg/g.*

Keywords: Hydrochar; Modified Hydrochar; Adsorption; Cu^{2+} Metal Ion

Pendahuluan

Saat ini, perkembangan industri di berbagai negara mengalami peningkatan cukup pesat, sehingga menyebabkan peningkatan polusi industri yang dapat menimbulkan pencemaran lingkungan. Salah satu zat yang terkandung dalam limbah industri yang dapat mencemari lingkungan adalah logam berat.

Pada perairan Estuaria Teluk Palu di Indonesia, ditemukan keberadaan logam berat Pb sebesar 0,75 ppm dan Cu sebesar 0,5 ppm, sedangkan keberadaan logam Pb dan Cu yang diperbolehkan dalam air laut sebesar 0,008 ppm untuk Pb dan 0,05 ppm untuk Cu. Berdasarkan data tersebut menunjukkan air laut di perairan Estuaria Teluk Palu sudah tercemar oleh logam Pb dan Cu (Said, Lubis dan Suherman, 2014).

Keberadaan logam berat yang melebihi ambang batas pada lingkungan akan berdampak buruk pada makhluk hidup yang ada di lingkungan tersebut. Hal tersebut disebabkan karena sifat toksisitasnya. Logam berat termasuk material yang tidak mudah terdegradasi dan bersifat racun bagi makhluk hidup. Salah satu jenis logam berat yang keberadaannya dapat merusak sistem fisiologi makhluk hidup dan lingkungan jika keberadaannya melewati batas yang telah ditetapkan adalah logam tembaga (Cu^{2+}) (Zakaria, 2011).

Menurut WHO, batasan maksimum logam Cu^{2+} kurang dari 1,3 mg/dm³, sedangkan batasan maksimum keberadaan logam Cu^{2+} dalam air minum sebesar 0,5 mg/dm³. Resiko yang muncul jika terdapat jumlah tembaga yang melebihi ambang batas dapat menyebabkan kerusakan fungsi saraf pusat, sistem kardiovaskular dan gastrointestinal, paru-paru, ginjal, hati, kelenjar endokrin, dan tulang (Lakherwal, 2014). Oleh karena itu, pemerintah melalui keputusan menteri lingkungan hidup nomor 51 tahun 2014 menetapkan kandungan logam Cu^{2+} dalam baku mutu limbah cair industri kurang dari 2 mg/L (Zakaria, 2011).

Salah satu cara yang dapat diterapkan dalam penanganan logam berat yaitu dengan mengadsorpsi logam tersebut menggunakan adsorben. Adsorben adalah zat yang mengadsorpsi adsorbat atau fasa padat yang berperan sebagai lokasi berpindahnya zat terlarut dari larutan (Setianingsih, 2018). Adsorpsi merupakan salah satu proses yang dapat menyerap logam berat dalam limbah cair suatu industri (Zakaria, et al., 2012). Metode adsorpsi merupakan metode yang paling banyak digunakan karena lebih efisien, mudah dilakukan serta membutuhkan biaya relatif lebih rendah dibandingkan dengan metode yang lain. Selain itu, metode ini dapat menurunkan kadar logam yang terlarut dalam limbah cair dengan cara menyerap logam tersebut ke dalam permukaan adsorben (Putri, 2015).

Salah satu alternatif adsorben yang dapat digunakan yaitu biochar. Biochar merupakan suatu produk yang dihasilkan dari proses pemanasan tanpa udara atau dengan udara yang sangat sedikit (Widiastuti dan Lantang, 2017). Bahan baku yang digunakan untuk pembuatan biochar biasanya berasal dari biomassa yang kaya dengan karbon. Biochar dapat diproduksi menggunakan metode pirolisis (pirochar) dan metode hidrotermal (hidrochar). Namun dalam penelitian ini digunakan metode hidrotermal, hal tersebut disebabkan pada prosesnya menggunakan suhu yang relatif rendah (150-350°C) serta dapat diterapkan dalam bahan baku basah sehingga lebih menguntungkan secara energi (Xue, dkk., 2012). Salah satu contoh biomassa yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan hidrochar adalah sekam padi dan *Eichhornia crassipes* (enceng gondok).

Jian et al. (2018) dalam penelitiannya telah membandingkan kapasitas adsorpsi ion metilen biru, iodin dan tembaga menggunakan biochar dari sekam padi yang diproduksi secara hidrotermal (hidrochar) dan pirolisis (pirochar). Berdasarkan hasil yang diperoleh ditunjukkan pada tabel 1.1.

Tabel 1.1. Data Perbandingan Komposisi Karbon dan Oksigen dalam hidrochar dan pirochar dari sekam padi

Sampel	Komposisi (%)	
	Karbon	Oksigen
Hidrochar 220°C	66,3	26,4
Hidrochar 240°C	71,2	21,3
Hidrochar 260°C	73,3	19,0
Hidrochar 280°C	73,5	18,4
Pirochar 350°C	55,0	41,2
Pirochar 500°C	58,2	39,2
Pirochar 650°C	60,3	38,8
Pirochar 800°C	61,8	37,6

Berdasarkan data pada tabel 1.1 menunjukkan kandungan karbon pada hidrochar lebih tinggi daripada pirochar serta kandungan oksigen pada hidrochar lebih rendah daripada pirochar. Selain itu, kapasitas adsorpsi hidrochar dari sekam padi untuk ion metilen biru, iodin dan tembaga jauh lebih tinggi daripada biochar yang produksi secara pirolisis (pirochar).

Masto, et al. (2013) telah melakukan penelitian mengenai sintesis biochar dari enceng gondok menggunakan metode pirolisis. Mereka mensintesis biochar dari enceng gondok dengan tujuan untuk memanfaatkan tanaman yang telah dianggap sebagai gulma menjadi lebih bermanfaat. Berdasarkan hasil yang diperoleh menunjukkan kandungan karbon yang terdapat dalam biochar dari enceng gondok sebesar 64,11 % dan kandungan oksigen yang terdapat dalam biochar sebesar 24,68 %.

Eichhornia crassipes (Enceng gondok) merupakan jenis tumbuhan air yang perkembangbiakannya sangat cepat. Tumbuhan ini termasuk dalam jenis tumbuhan gulma (pengganggu). Hal tersebut dikarenakan pertumbuhannya yang sangat cepat sehingga menyebabkan terganggunya transportasi, penyempitan dan pendangkalan sungai atau danau, menurunkan produksi ikan, mempersulit saluran irigasi dan lain-lain (Fachry, et al., 2010). Pemanfaatan *Eichhornia*

crassipes sebagai bahan baku hidrochar dikarenakan dalam tumbuhan tersebut mengandung selulosa yang dapat mengadsorpsi logam berat seperti tembaga (Cu^{2+}).

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya mengenai sintesis hidrochar dari tangkai daun enceng gondok menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi hidrochar terhadap logam tembaga sebesar 28,94 %. Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan kapasitas adsorpsi dari hidrochar masih tergolong rendah. Untuk meningkatkan efektivitas hidrochar dapat dilakukan dengan modifikasi pada permukaan hidrochar. Salah satu bahan yang dapat digunakan untuk memodifikasi permukaan hidrochar adalah hidrogen peroksida (H_2O_2). Berdasarkan uraian tersebut, maka dalam penelitian ini akan dilakukan lebih lanjut mengenai uji kapasitas adsorpsi ion logam Cu^{2+} menggunakan hidrochar *Eichhornia crassipes* termodifikasi H_2O_2 .

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat dan bahan yang digunakan yaitu reaktor *autoclave*, oven, furnace, neraca, blender, ayakan, kertas saring, magnetic stirrer, gelas ukur, gelas beaker, labu ukur, Erlenmeyer, corong gelas, batang pengaduk, indikator universal, *fourier transform infra-red* (FTIR) merk Thermo Nicolet Avatar 360, SEM (*Scanning Electron Microscope*) merk Hitachi Flexsem 100, EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS), tangkai daun *Eichhornia crassipes*, air deionisasi, H_2O_2 10%, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HCl dan akuades.

Prosedur Kerja

1. Sintesis Hidrochar

Tangkai daun *Eichhornia crassipes* yang diperoleh dari daerah relokasi pasar Johar Semarang, dikumpulkan untuk bahan baku pembuatan hidrochar. Tangkai daun *Eichhornia crassipes* yang diperoleh dikeringkan dibawah sinar matahari.

Kemudian bahan dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 60 mesh untuk mendapatkan ukuran partikel lebih kecil dan ukurannya sama. Selanjutnya produk yang dihasilkan di ubah menjadi hidrochar melalui metode hidrotermal.

Untuk membuat hidrochar dari tangkai daun *Eichhornia crassipes*, 25 g tangkai daun *Eichhornia crassipes* kering dan 250 ml air deionisasi ditambahkan ke dalam reaktor kemudian dipanaskan pada suhu 220°, 240°, 260° dan 280°C selama 1 jam. Kemudian reaktor didinginkan pada suhu kamar dan produk hidrochar dikumpulkan. Hidrochar yang dihasilkan selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 65°C selama 24 jam (Jian, et al., 2018).

Untuk membuat hidrochar tangkai daun enceng gondok yang dimodifikasi, sekitar 3 g hidrochar tangkai daun *Eichhornia crassipes* tanpa modifikasi di campur dengan 20 ml larutan H₂O₂ 10% dan didiamkan selama 2 jam pada suhu kamar. Kemudian produk hidrochar yang telah di rendam selama 2 jam dibilas dengan air deionisasi dan dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C (Xue, et al., 2012).

2. Karakterisasi

Pada penelitian ini, sifat fisika dan kimia hidrochar yang dihasilkan dianalisis menggunakan FTIR, SEM dan EDS. Analisis *fourier transform infra-red* (FTIR) digunakan untuk memverifikasi keberadaan gugus fungsi permukaan pada sampel hidrochar (Xue, et al., 2012). Analisis *Scanning Electron Microscope* (SEM) digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari hidrochar. Sedangkan analisis *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) digunakan untuk mengetahui komposisi unsur dari hidrochar (Zhang, et al., 2016).

3. Penentuan Kondisi Optimum

a. Penentuan pH Optimum

Sebanyak 0,08 g hidrochar dimasukkan dalam Erlenmeyer dan ditambahkan 25 ml larutan CuSO₄·5H₂O dengan konsentrasi 100 mg/L. pH larutan di variasi 4, 6 dan 8 dengan menambahkan larutan HCl dan NaOH. Selanjutnya larutan diaduk selama 1 jam pada kecepatan 120 rpm dalam suhu ruang. Larutan disaring dan di ambil filtratnya untuk diukur absorbansinya menggunakan *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS) (Wang, et al., 2017).

b. Penentuan Massa Optimum

Hidrochar sebanyak 0,04, 0,08, 0,2, 0,6 dan 1 g dimasukkan dalam Erlenmeyer dan ditambahkan 25 ml larutan CuSO₄·5H₂O dengan konsentrasi 100 mg/L dan pada pH 5. Selanjutnya larutan diaduk selama 1 jam pada kecepatan 120 rpm dalam suhu ruang. Larutan disaring dan di ambil filtratnya untuk diukur absorbansinya menggunakan *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS) (Wang, et al., 2017).

c. Penentuan Waktu Optimum

Hidrochar sebanyak 0,08 g dimasukkan dalam Erlenmeyer dan ditambahkan 25 ml larutan CuSO₄·5H₂O dengan konsentrasi 100 mg/L dan pada pH 5. Selanjutnya larutan diaduk selama 30, 60, 90 dan 120 menit pada kecepatan 120 rpm dalam suhu ruang. Larutan disaring dan di ambil filtratnya untuk diukur absorbansinya menggunakan *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS) (Wang, et al., 2017).

d. Penentuan Konsentrasi Optimum

Hidrochar sebanyak 0,08 g dimasukkan dalam Erlenmeyer dan ditambahkan 25 ml larutan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi 50, 75, 100, 125, dan 150 mg/L pada pH 5. Selanjutnya larutan diaduk selama 1 jam pada kecepatan 120 rpm dalam suhu ruang. Larutan disaring dan di ambil filtratnya untuk diukur absorbansinya menggunakan *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS) (Wang, et al., 2017).

4. Uji Kapasitas Adsorpsi Hidrochar

Hidrochar sebanyak 1 g dimasukkan dalam Erlenmeyer dan ditambahkan 25 ml larutan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi 150 mg/L dan pH 6. Selanjutnya larutan diaduk selama 1 jam pada kecepatan 120 rpm dalam suhu ruang. Larutan disaring dan di ambil filtratnya untuk diukur absorbansinya menggunakan *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS).

Kapasitas adsorpsi (mg/g) dari adsorben untuk adsorpsi ion logam Cu^{2+} dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$Q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m}$$

Dimana Q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), C_o dan C_e adalah konsentrasi awal dan kesetimbangan (mg/L) dari adsorbat dalam larutan, V adalah volume larutan (L), m adalah massa adsorben (g).

Hasil Penelitian dan Pembahasan

1. Sintesis Hidrochar

Pada penelitian ini hidrochar disintesis dari biomassa tangkai daun *Eichhornia crassipes* yang diperoleh dari Relokasi Pasar Johar Semarang. Tangkai daun *Eichhornia crassipes* yang telah dikumpulkan selanjutnya dicuci dengan menggunakan air yang mengalir dan dikeringkan dibawah sinar matahari. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor

yang menempel pada tangkai daun *Eichhornia crassipes* seperti lumpur dan sebagainya. Proses pengeringan menggunakan sinar matahari ini bertujuan untuk menghilangkan kadar air yang terkandung di dalam tangkai daun *Eichhornia crassipes*.

Eichhornia crassipes yang sudah kering selanjutnya dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 60 mesh. Tujuan dari penghalusan adalah untuk mendapatkan *Eichhornia crassipes* dengan ukuran yang lebih kecil. Pengayakan dilakukan dengan tujuan agar didapatkan *Eichhornia crassipes* dengan ukuran seragam. Selain itu, *Eichhornia crassipes* yang memiliki ukuran lebih kecil bertujuan agar dalam proses karbonisasi hidrotermal dapat menghasilkan hidrochar yang optimal karena panas yang dihasilkan dalam proses karbonisasi akan merata ke seluruh biomassa yang dimasukkan dalam *reactor autoclave*.

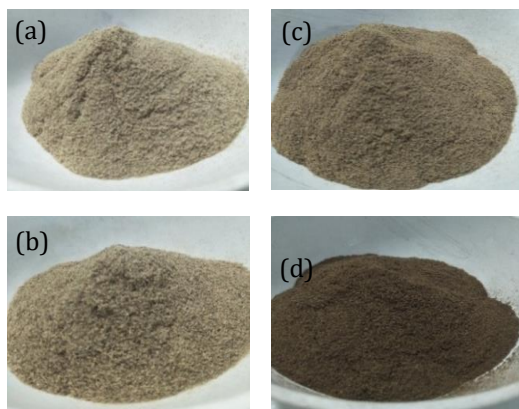
Eichhornia crassipes yang sudah kering dan seragam tersebut selanjutnya dikarbonisasi menggunakan metode hidrotermal selama 1 jam pada suhu sedang (220° - 280°C). Fungsi dari pembakaran dengan metode hidrotemal ini adalah untuk meningkatkan kandungan karbon pada biomassa serta mengubah biomassa menjadi hidrochar (Sevilla dan Fuertes, 2009).

Karbonisasi hidrotermal merupakan proses pretreatment termokimia dengan menggunakan air dalam mekanisme reaksinya (Reza, et al., 2014). Proses karbonisasi hidrotermal dapat diterapkan langsung pada bahan baku basah serta menggunakan suhu rendah (150° - 350°C) (Xue, et al., 2012). Karbonisasi hidrotermal disebut juga pirolisis basah serta dalam prosesnya hanya membutuhkan energi rendah dan termasuk teknik yang mudah dalam mengubah biomassa menjadi hidrochar (Reza, et al., 2013).

Hidrochar yang diperoleh dari proses karbonisasi hidrotermal selanjutnya disaring dan dikeringkan selama 24 jam

menggunakan oven pada suhu 65°C. Penyaringan ini bertujuan untuk memisahkan antara filtrat (air) dan residu (hidrochar). Pengeringan hidrochar dilakukan selama 24 jam bertujuan untuk mendapatkan hidrochar yang bebas dari air.

Untuk mendapatkan hidrochar dengan kemampuan adsorpsi ion logam Cu²⁺ lebih baik maka pada penelitian ini dilakukan modifikasi hidrochar menggunakan hidrogen peroksida (H₂O₂). Dalam penelitian ini digunakan aktivator H₂O₂ karena H₂O₂ dapat mengoksidasi permukaan berkarbon dan meningkatkan gugus fungsi yang mengandung oksigen, terutama pada gugus karboksil pada permukaan hidrochar (Song, et al., 2010). Selain itu, H₂O₂ juga berfungsi sebagai reagen oksidasi untuk memodifikasi atau mengaktifkan hidrochar sehingga menghasilkan adsorben yang efektif dalam menghilangkan logam berat (Xue, et al., 2012). Hidrochar yang telah dimodifikasi selanjutnya dibilas dengan air deionisasi dan dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C. Pembilasan dengan air deionisasi ini bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang dapat larut (Xue, et al., 2012). Hasil sintesis hidrochar yang diperoleh ditunjukkan pada gambar 4.1 dan 4.2.



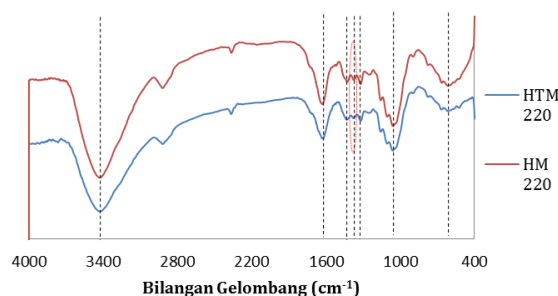
Gambar 4.1. Hidrochar Tanpa Modifikasi (a)220°C (b)240°C (c)260°C (d)280°C



Gambar 4.2. Hidrochar Termodifikasi H₂O₂ (a)220°C (b)240°C (c)260°C (d)280°C

2. Karakterisasi Hidrochar Menggunakan *Fourier Transform Infra-Red (FTIR)*

Hidrochar hasil sintesis selanjutnya dianalisis menggunakan *fourier transform infra-red (FTIR)*. Analisis FTIR ini bertujuan untuk mengetahui keberadaan gugus fungsi pada hidrochar. Hasil spektra FTIR hidrochar berdasarkan perbandingan hidrochar tanpa modifikasi dan termodifikasi dapat dilihat pada gambar 4.3.



Gambar 4.3. Spektra FTIR Hidrochar Tanpa Modifikasi dan Termodifikasi

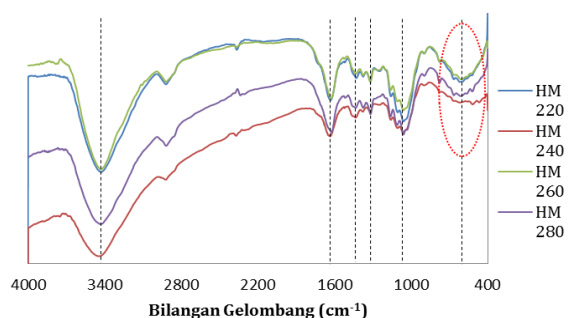
Berdasarkan hasil spektra FTIR pada gambar 4.3 menunjukkan pada hidrochar tanpa modifikasi dan termodifikasi mengandung berbagai gugus fungsi yang dapat dilihat pada tabel 4.1.

Tabel 4.1. Perbandingan Hasil Analisis FTIR Hidrochar Tanpa Modifikasi dan Termomodifikasi

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		
	Referensi	HTM	HM
-OH (<i>stretching</i>) dan -NH (<i>stretching</i>)	3421,2 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	3427,65	3427,12
R-COO ⁻ (regangan asimetris), C=C (aromatik), C=O (kuinon)	1635,8 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	1632,32	1628,38
C-H (vibrasi aromatik dalam deformasi bidang)	1427 (Gamgoum, et al., 2016)	1432,84	1429,40
O-H (bengkok)	1384,1 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	-	1375,57
C-N (amina)	1317,38 (Rakhmania, et al., 2017)	1320,87	1320,97
C-O (alifatik alkohol)	1061,9 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	1060,98	1059,95
C-C (uluran)	614,29 (Kustono, et al., 2010)	612,93	616,29

Berdasarkan hasil karakterisasi menunjukkan bahwa spektrum hidrochar tanpa modifikasi dan hidrochar termomodifikasi mengandung gugus fungsi -OH *stretching*, -NH *stretching*, R-COO⁻, C=C, C=O, C-H, C-N, C-O dan C-C. Perbedaan dari kedua hidrochar terletak pada pita serapan 1375,57 cm⁻¹ yang muncul pada hidrochar termomodifikasi. Hal tersebut disebabkan oleh penambahan H₂O₂ pada hidrochar.

Hasil spektra FTIR hidrochar berdasarkan perbandingan hidrochar termomodifikasi H₂O₂ pada suhu 220°C, 240°C, 260°C dan 280°C dapat dilihat pada gambar 4.4.



Gambar 4.4. Spektra FTIR Hidrochar Termomodifikasi 220°C, 240°C, 260°C dan 280°C

Berdasarkan hasil spektra FTIR pada gambar 4.4 menunjukkan pada hidrochar termomodifikasi 220°C, 240°C, 260°C dan 280°C mengandung berbagai gugus fungsi yang dapat dilihat pada tabel 4.2.

Tabel 4.2. Perbandingan Hasil Analisis FTIR Hidrochar Termomodifikasi 220°C, 240°C, 260°C dan 280°C

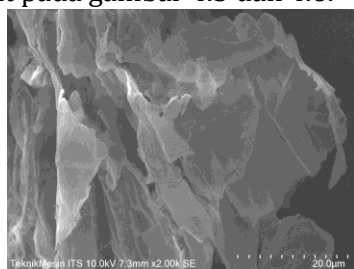
Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				
	Referensi	HM 220	HM 240	HM 260	HM 280
-OH (<i>stretching</i>) dan -NH (<i>stretching</i>)	3421,2 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	3427,12	3444,80	3428,93	3432,55
R-COO ⁻ (regangan asimetris), C=C (aromatik), C=O (kuinon)	1635,8 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	1628,38	1634,20	1629,45	1624,85
C-H (vibrasi aromatik dalam deformasi bidang)	1427 (Gamgoum, et al., 2016)	1429,40	1435,58	1433,37	1432,84
C-N (amina)	1317,38 (Rakhmania, et al., 2017)	1320,97	1321,10	1319,76	1318,24
C-O (alifatik alkohol)	1061,9 (Komy, Abdelraheem & Ismail, 2013)	1059,95	1063,09	1060,07	1060,17
C-C (uluran)	614,29 (Kustono, et al., 2010)	616,29	-	607,74	613,66
N-H (uluran keluar bidang)	523,64 (Kustono, et al., 2010)	-	516,70	-	-

Berdasarkan hasil karakterisasi menunjukkan bahwa spektrum hidrochar tanpa modifikasi dan hidrochar termodifikasi mengandung gugus fungsi -OH *stretching*, -NH *stretching*, R-COO-, C=C, C=O, C-H, C-N, C-O dan C-C. Perbedaan dari keempat hidrochar terletak pada hidrochar termodifikasi 240°C (HM 240) dimana pada hidrochar tersebut muncul pita serapan 516,70 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya uluran N-H keluar bidang. Hal tersebut menyebabkan HM 240°C memiliki kapasitas adsorpsi lebih besar daripada HM 220°C, HM 260°C dan HM 280°C.

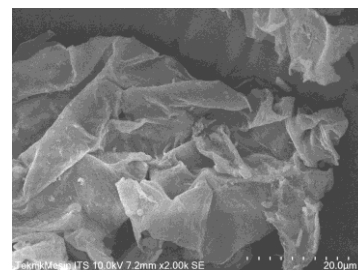
Berdasarkan spektrum hasil FTIR pada gambar 4.3 dan 4.4 menunjukkan bahwa terdapat berbagai gugus fungsi pada permukaan hidrochar yang kaya akan gugus fungsi hidroksil, karbonil, karboksil dan amina. Gugus-gugus tersebut dapat berfungsi sebagai gugus fungsi aktif untuk proses adsorpsi.

3. Karakterisasi Hidrochar Menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dan Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

Hidrochar hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi lebih lanjut menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dan Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Analisis SEM ini bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan hidrochar. Analisis menggunakan EDS bertujuan untuk mengetahui komposisi unsur hidrochar. Hasil analisis SEM dan EDS berdasarkan perbandingan hidrochar tanpa modifikasi dan termodifikasi pada suhu 240 dapat dilihat pada gambar 4.5 dan 4.6.

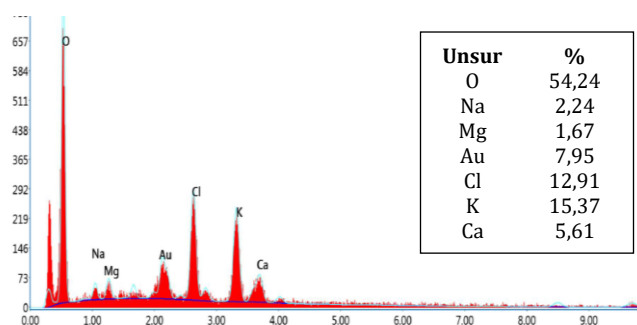


(a)

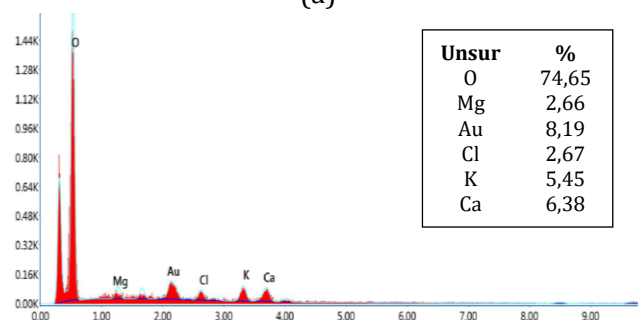


(b)

Gambar 4.5. SEM (a)HTM 240°C (b)HM 240°C



(a)



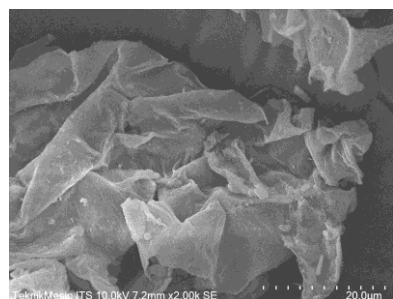
(b)

Gambar 4.6. Spektra EDS (a)HTM 240°C (b)HM 240°C

Berdasarkan gambar SEM HTM 240°C dan HM 240°C (gambar 4.5a dan 4.5b) pada perbesaran 2000x menunjukkan morfologi permukaan HM 240°C lebih kasar dan tidak teratur dibandingkan HTM 240°C. Hal tersebut mungkin disebabkan oleh modifikasi menggunakan H₂O₂. Selain itu, hasil analisis EDS pada gambar 4.6a dan 4.6b menunjukkan komposisi unsur oksigen mengalami peningkatan dari 54,24 menjadi 74,65%. Berdasarkan peningkatan komposisi unsur tersebut maka dapat dikatakan bahwa hidrochar berhasil dimodifikasi dengan H₂O₂.

Modifikasi menggunakan H₂O₂ juga dapat menghilangkan komposisi unsur Na.

Hasil analisis SEM dan EDS berdasarkan perbandingan hidrochar termodifikasi pada suhu 240°C sebelum dan sesudah adsorpsi dapat dilihat pada gambar 4.7 dan 4.8.

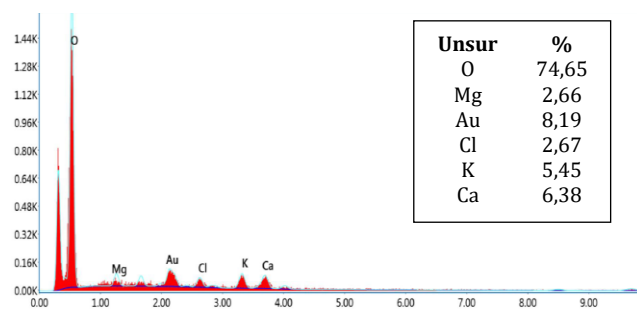


(a)

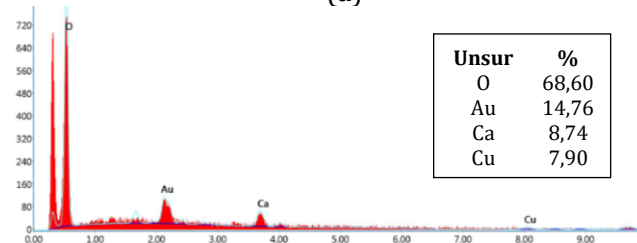


(b)

Gambar 4.7. SEM (a)HM 240°C Sebelum Adsorpsi (b)HM 240°C Setelah Adsorpsi



(a)



(b)

Gambar 4.8. Spektra EDS (a)HM 240°C Sebelum Adsorpsi (b)HM 240°C Setelah Adsorpsi

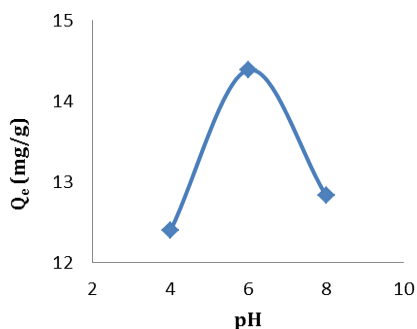
Pada gambar 4.7 dan 4.8 menunjukkan hasil analisis SEM dan EDS hidrochar sebelum dan sesudah adsorpsi. Berdasarkan hasil analisis EDS menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cu²⁺ berhasil dikonfirmasi oleh puncak Cu²⁺ yang ditunjukkan pada gambar spektra EDS 4.8b. Pada gambar EDS tersebut juga menunjukkan hilangnya komposisi unsur Mg pada HM 240°C setelah adsorpsi. Hal tersebut mungkin disebabkan adanya mekanisme pertukaran ion antara Mg²⁺ dengan Cu²⁺ selama Cu²⁺ berikatan dengan gugus aktif HM 240. Selain itu, pada gambar EDS 4.8a dan 4.8b menunjukkan penurunan komposisi unsur oksigen dari 74,65 menjadi 68,60%.

4. Optimasi Penyerapan Ion Logam Cu²⁺ Oleh Hidrochar

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui kondisi optimum hidrochar dalam menyerap ion logam Cu²⁺. Penentuan kondisi optimum yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi pH, massa adsorben, waktu kontak, dan konsentrasi. Dalam penentuan kondisi optimum ini, mengacu pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Wang et al. (2017) dengan menggunakan massa hidrochar sebanyak 0,08 g, waktu kontak antara adsorben dan adsorbat selama 1 jam dengan pH 5 dan konsentrasi larutan sebesar 100 mg/L.

a. Optimasi pH

Dalam penelitian ini optimasi pH dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH larutan terhadap penurunan ion logam Cu²⁺. Pada penelitian ini, variasi pH yang digunakan yaitu 4, 6 dan 8. Berdasarkan data yang diperoleh dalam optimasi pH larutan terhadap penurunan ion logam Cu²⁺ ditunjukkan pada gambar 4.9.



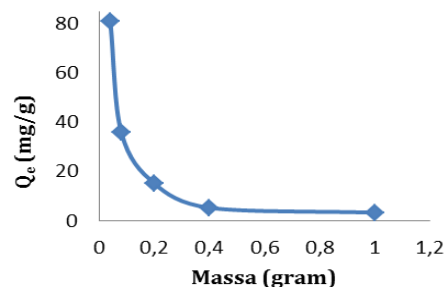
Gambar 4.9. Pengaruh pH Terhadap Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Cu²⁺

Pada gambar 4.9 menunjukkan bahwa nilai pH larutan dapat mempengaruhi adsorpsi suatu adsorben. Adsorpsi ion logam Cu²⁺ optimum ditunjukkan pada pH 6. Pada pH 4 memiliki nilai kapasitas adsorpsi rendah karena pada kondisi asam, larutan yang memiliki pH 4 mengandung konsentrasi ion H⁺ lebih tinggi dibandingkan pada larutan yang memiliki pH 6 sehingga terjadi persaingan antara ion H⁺ dengan ion logam Cu²⁺ untuk berinteraksi dengan gugus aktif hidrochar (Villaescusa, et al., 2004). Pada pH 8 memiliki nilai kapasitas adsorpsi rendah karena pada kondisi basa (pH 8) terjadi pembentukan kompleks OH⁻ sehingga terjadi pengendapan membentuk Cu(OH)₂ (Chen, et al., 2011). Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan pH optimum larutan yaitu pada pH 6 dengan nilai kapasitas adsorpsi ion logam Cu²⁺ sebesar 14,385 mg/g.

b. Optimasi Massa

Optimasi massa hidrochar dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui massa optimum hidrochar terhadap penurunan ion logam Cu²⁺. Pada penelitian ini, variasi massa hidrochar yang digunakan yaitu 0,04, 0,08, 0,2, 0,6 dan 1 g. Berdasarkan data yang diperoleh dalam optimasi massa hidrochar terhadap penurunan ion

logam Cu²⁺ ditunjukkan pada gambar 4.10.



Gambar 4.10. Pengaruh Massa Hidrochar Terhadap Penurunan Ion Logam Cu²⁺

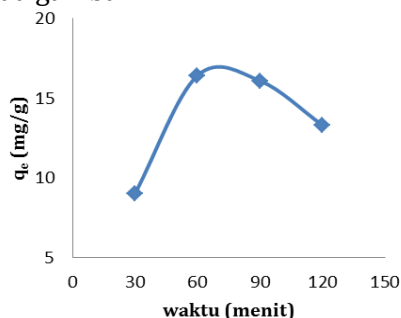
Gambar 4.10 menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cu²⁺ mengalami penurunan seiring dengan penambahan massa adsorben. Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan massa optimum hidrochar sebesar 0,04 g dengan nilai kapasitas adsorpsi terhadap ion logam Cu²⁺ sebesar 41,7018 mg/g. Penurunan tersebut serupa dengan hasil penelitian sebelumnya untuk penghapusan Cu²⁺ menggunakan berbagai adsorben. Kazemipour et al. (2008) melaporkan penurunan kapasitas adsorpsi dari 98,1 menjadi 11,8 % seiring dengan peningkatan massa adsorben dari 0,1 menjadi 1 g, sedangkan Semercioz et al. (2017) melaporkan penurunan kapasitas adsorpsi dari 20 menjadi 4 mg/g seiring dengan peningkatan massa adsorben dari 0,5 menjadi 4 g.

c. Optimasi Waktu Kontak

Waktu kontak adsorben terhadap adsorbat merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi proses adsorpsi. Semakin lama waktu kontak antara adsorben dan adsorbat maka penempelan molekul adsorbat akan berlangsung lebih baik sampai terjadi kesetimbangan (Muchlisiyah, Laeliocattleya dan Putri, 2017). Optimasi waktu kontak antara adsorben dan adsorbat bertujuan untuk mengetahui waktu dimana adsorbat

paling banyak teradsorpsi oleh adsorben.

Pada penelitian ini, variasi waktu kontak adsorben dan adsorbat yang digunakan yaitu 30, 60, 90 dan 120 menit. Berdasarkan data yang diperoleh dalam optimasi waktu kontak terhadap penurunan ion logam Cu^{2+} ditunjukkan pada gambar 4.11.



Gambar 4.11. Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Penurunan Ion Logam Cu^{2+}

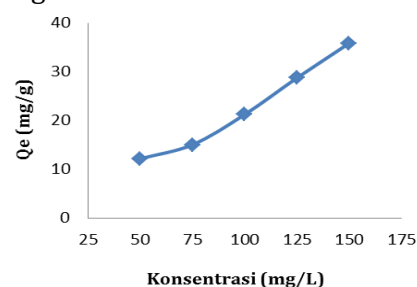
Gambar 4.11 menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cu^{2+} meningkat seiring dengan peningkatan waktu kontak dari 30 menit sampai 60 menit, kemudian mengalami penurunan kembali pada waktu kontak 90 menit. Penurunan nilai adsorpsi tersebut disebabkan hidrochar telah jenuh sehingga hidrochar tidak dapat menyerap ion logam Cu^{2+} lagi (Adriansyah, Restiasih & Meileza, 2018).

Penurunan yang terjadi secara terus menerus setelah mencapai waktu kesetimbangan kemungkinan disebabkan hidrochar telah jenuh sehingga ion logam Cu^{2+} yang terserap akan dilepaskan kembali oleh hidrochar. Proses pelepasan tersebut kemungkinan disebabkan terjadinya ketidakstabilan ikatan antara hidrochar dengan ion logam Cu^{2+} setelah mencapai waktu kesetimbangan (Adriansyah, Restiasih & Meileza, 2018). Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu kontak optimum diperoleh pada waktu 60 menit dengan nilai kapasitas

adsorpsi terhadap ion logam Cu^{2+} sebesar 16,4156 mg/g.

d. Konsentrasi Optimum

Optimasi konsentrasi dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui besarnya konsentrasi optimum suatu adsorbat yang dapat diadsorpsi oleh hidrochar. Pada penelitian ini, digunakan variasi konsentrasi 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L dan 150 mg/L. Berdasarkan data yang diperoleh dalam optimasi konsentrasi terhadap penurunan ion logam Cu^{2+} ditunjukkan pada gambar 4.12.



Gambar 4.12. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Penurunan Ion Logam Cu^{2+}

Pada gambar 4.12 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi larutan (adsorbat) maka semakin besar juga logam yang teradsorpsi. Berdasarkan data yang diperoleh pada penelitian menunjukkan nilai kapasitas adsorpsi meningkat seiring dengan penambahan konsentrasi. Peningkatan tersebut serupa dengan hasil penelitian sebelumnya untuk penghapusan Cu^{2+} menggunakan biochar. Batool et al. (2017) dalam penelitiannya melaporkan peningkatan kapasitas adsorpsi biochar dari limbah pertanian terhadap penurunan Cu^{2+} dari 0 menjadi 45,50 mg/g seiring dengan peningkatan konsentrasi larutan dari 0 menjadi 50 mg/L, serta peningkatan kapasitas adsorpsi biochar dari kotoran hewan terhadap penurunan Cu^{2+} dari 0 menjadi 43,68 mg/g seiring dengan peningkatan konsentrasi larutan dari 0 menjadi 50 mg/L. Berdasarkan data hasil

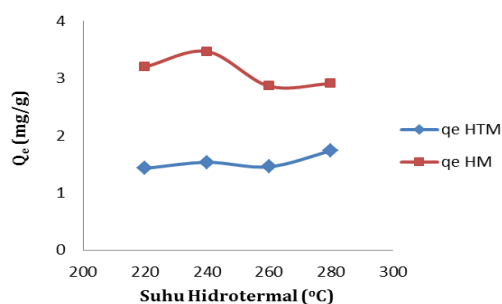
pengamatan variasi konsentrasi yang dihasilkan pada penelitian ini selanjutnya dapat digunakan untuk mengetahui isoterm adsorpsi.

5. Uji Kapasitas Adsorpsi

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu hidrotermal pada hidrochar tanpa modifikasi (HTM) dan hidrochar termodifikasi (HM) terhadap kapasitas adsorpsi ion logam Cu^{2+} . Dalam uji kapasitas adsorpsi dilakukan menggunakan massa hidrochar sebanyak 1 gram, waktu kontak pengadukan selama 60 menit dengan konsentrasi larutan sebesar 150 mg/L dan pH larutan 6. Berdasarkan data hasil uji kapasitas adsorpsi yang diperoleh maka dapat dilihat pada tabel 4.3 dan gambar 4.13.

Tabel 4.3. Perbandingan Uji Kapasitas Adsorpsi Hidrochar Tanpa Modifikasi (HTM) dan Hidrochar Termodifikasi (HM) Terhadap Ion Logam Cu^{2+}

Suhu Hidrotermal (°C)	Q_e (mg/g)	
	HTM	HM
220	1,4294	3,2025
240	1,5349	3,4703
260	1,4571	2,8651
280	1,7368	2,9109



Gambar 4.13. Uji Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Cu^{2+} antara Hidrochar Tanpa Modifikasi (HTM) dan Hidrochar Termodifikasi (HM)

Pada tabel 4.3 dan gambar 4.13 menunjukkan bahwa suhu hidrotermal hidrochar dapat mempengaruhi nilai kapasitas adsorpsi. Berdasarkan data yang diperoleh, nilai kapasitas adsorpsi terbaik pada hidrochar tanpa modifikasi (HTM) ditunjukkan pada suhu 280°C sebesar

1,7368 mg/g. Kapasitas adsorpsi terbaik pada hidrochar termodifikasi (HM) ditunjukkan pada suhu 240°C sebesar 3,4703 mg/g.

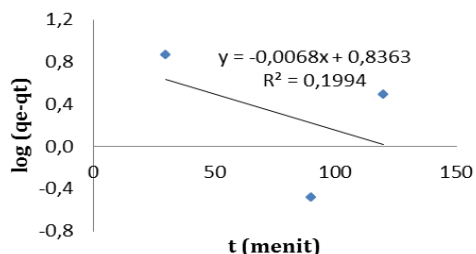
Selain itu, berdasarkan hasil uji kapasitas adsorpsi menunjukkan bahwa hidrochar termodifikasi (HM) memiliki kemampuan lebih besar dalam menyerap ion logam Cu^{2+} dibandingkan dengan hidrochar tanpa modifikasi (HTM). Hal tersebut ditunjukkan berdasarkan nilai kapasitas adsorpsi pada suhu 240°C, dimana pada hidrochar termodifikasi (HM) memiliki nilai kapasitas adsorpsi sebesar 3,4703 mg/g sedangkan pada hidrochar tanpa modifikasi (HTM) sebesar 1,5349 mg/g. Dengan demikian perlakuan modifikasi menggunakan H_2O_2 pada hidrochar dapat mengaktifkan hidrochar dan dapat meningkatkan kemampuan hidrochar dalam menyerap logam berat seperti Cu^{2+} . Selain itu, hidrochar yang dimodifikasi dengan H_2O_2 dapat digunakan sebagai adsorben yang efektif dalam menyerap ion logam Cu^{2+} (Xue, et al., 2012).

6. Kinetika Adsorpsi

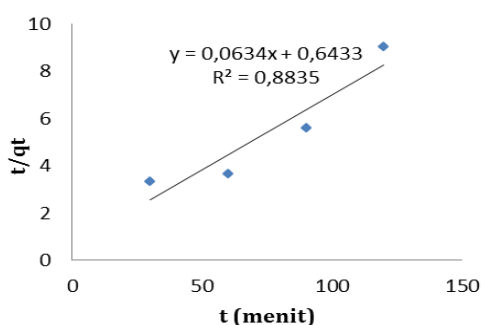
Kinetika adsorpsi adalah penggambaran tingkat kecepatan adsorben terhadap adsorbat. Penentuan kinetika adsorpsi bertujuan untuk menentukan orde reaksi pada hasil penelitian. Penentuan orde reaksi pada penelitian berdasarkan pada nilai koefisien regresi linear (R^2) yang mendekati 1 serta nilai q_e teoritis yang mendekati dengan nilai q_e eksperimen.

Dalam menentukan kinetika adsorpsi maka diperoleh data dari optimasi waktu kontak adsorben terhadap adsorbat kemudian digunakan untuk menentukan konstanta laju adsorpsi menggunakan persamaan pseudo orde satu dan pseudo orde dua. Persamaan pseudo orde satu menjelaskan bahwa reaksi kimia berjalan secara orde dua tetapi diperlakukan layaknya orde satu sedangkan pseudo orde dua berjalan layaknya orde dua (Chang, 2005; Jain, Ahmad & Khar, 2012). Berdasarkan data yang diperoleh dari

optimasi waktu kontak selanjutnya digunakan untuk membuat kurva seperti pada gambar 4.14 untuk pseudo orde satu dan 4.15 untuk pseudo orde dua.



Gambar 4.14. Kurva Pseudo Orde Satu



Gambar 4.15. Kurva Pseudo Orde Dua

Berdasarkan pada gambar 4.14 dan 4.15 maka dapat diperoleh data yang dirangkum dalam tabel 4.4.

Tabel 4.4. Parameter Kinetika

q _e eksperimen (mg/g)	Pseudo orde satu			Pseudo orde dua		
	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
16,4156	6,8596	-0,0156	0,1994	15,7728	0,0062	0,8835

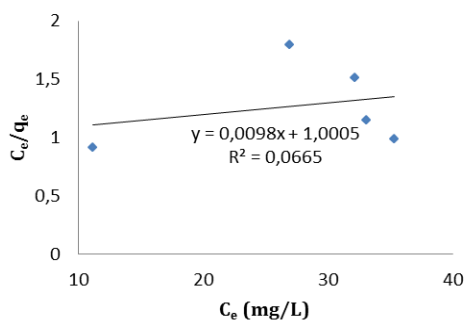
Pada tabel 4.4 menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi yang sesuai untuk

penelitian ini adalah mengikuti pseudo orde dua. Hal tersebut disebabkan nilai koefisien regresi linear (R²) pada persamaan pseudo orde dua lebih mendekati nilai 1. Selain itu, nilai q_e teoritis pada persamaan pseudo orde dua lebih mendekati nilai q_e eksperimen. Laju reaksi dari adsorpsi ion logam Cu²⁺ menggunakan hidrochar dapat diamati melalui nilai konstanta laju reaksi adsorpsi (k₂).

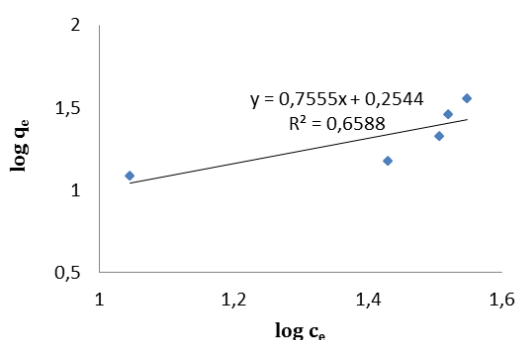
7. Isoterm Adsorpsi

Perubahan konsentrasi adsorbat oleh proses adsorpsi sesuai dengan mekanisme adsorpsinya dapat dipelajari melalui penentuan isoterm adsorpsi. Adapun jenis isoterm adsorpsi yang biasa digunakan adalah isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Pengujian model Kesetimbangan Langmuir dan Freundlich ini bertujuan untuk mengetahui model kesetimbangan yang sesuai pada penelitian. Jika model isoterm yang dianut adalah isotherm Langmuir maka adsorpsi berlangsung secara monolayer. Jika model isoterm yang dianut adalah isoterm Freundlich maka adsorpsi berlangsung secara multilayer (Petrovic, et al., 2016).

Penentuan isoterm adsorpsi dilakukan dengan mengubah persamaan isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich menjadi kurva kesetimbangan garis lurus. Penentuan model kesetimbangan pada suatu penelitian berdasarkan pada nilai koefisien regresi linier (R²) yang tertinggi atau mendekati 1. Penentuan pola isoterm adsorpsi diperoleh dari data penelitian saat optimasi konsentrasi. Data yang diperoleh digunakan untuk membuat kurva seperti pada gambar 4.16 untuk isoterm Langmuir dan 4.17 untuk isoterm Freundlich.



Gambar 4.16. Kurva Isoterm Langmuir



Gambar 4.17. Kurva Isoterm Freundlich

Berdasarkan Gambar 4.16 dan 4.17 menunjukkan bahwa model isoterm yang sesuai pada percobaan ini adalah isoterm Freundlich karena memiliki nilai koefisien regresi linier (R^2) lebih mendekati 1 dibandingkan dengan isoterm Langmuir. Adapun parameter isoterm yang diperoleh telah dirangkum pada tabel 4.5.

Tabel 4.5. Parameter dan Koefisien Regresi Linear Model Isoterm

Model Isoterm Langmuir			Model Isoterm Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R^2
102,0408	0,0097	0,0665	1,7963	1,3236	0,6588

Simpulan

Hydrochar hasil sintesis memiliki karakteristik mengandung gugus fungsi hidroksil, karbonil, karboksil dan amina. Morfologi permukaan pada hydrochar termodifikasi lebih kasar dan tidak teratur dibandingkan dengan hydrochar tanpa modifikasi. Modifikasi menggunakan H_2O_2 pada hydrochar menunjukkan peningkatan komposisi unsur oksigen pada hydrochar termodifikasi. Selain itu, modifikasi hydrochar menggunakan H_2O_2 dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dari 1,5349 mg/g menjadi 3,4703 mg/g.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. H. Ismail, M.Ag. selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo dan Hj. Malikhatul Hidayah, S.T., M.Pd. selaku ketua jurusan kimia yang telah memberikan ijin penelitian. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang terlibat dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Adriansyah, R., Restiasih, E. N. & Meileza, N. 2018. Biosorpsi Ion Logam Berat Cu(II) dan Cr(VI) Menggunakan Biosorben Kulit Kopi Terxanthasi. *Jurnal Pendidikan dan Ilmu Kimia*. 2 (2): 114-121.
- Batool, S., et al. 2017. Adsorption of Copper (II) by Using Derived-Farmyard and Poultry Manure Biochars: Efficiency and Mechanism. *Chemical Physics Letters*. 689: 190-198.
- Chang, Raymond. 2005. *Kimia Dasar: Konsep-konsep Inti*. Edisi 3. Terjemahan Suminar S. A. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Chen, X., et al. 2011. Adsorption of Copper and Zinc by Biochars Produced from Pyrolysis of Hardwood and Corn Straw in Aqueous Solution. *Bioresourc Technology*. 102: 8877-8884.
- Fachry, A. R., dkk. 2010. Mencari Suhu Optimal Proses Karbonisasi dan Pengaruh Campuran Batubara Terhadap Kualitas

- Briket Eceng Gondok. *Jurnal Teknik Kimia*. 17 (2): 55-67.
- Gamgoum, R., et al. 2016. Hydrothermal Conversion of Neutral Sulfite Semi-Chemical Red Liquor into Hydrochar. *Article Energies*. Canada : University of Guelph.
- Jain, G. K., Ahmad, F. J. & Khar, R. K. 2012. *Theory and Practice of Physical Pharmacy*. India: Elsevier.
- Jian, X., et al. 2018. Comparison of Characterization and Adsorption of Biochars Produced from Hydrothermal Carbonization and Pyrolysis. *Journal Environmental Technology & Innovation*. 10: 27-35.
- Kazemipour, M., et al. 2008. Removal of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper from Industrial Wastewater by Carbon Developed from Walnut, Hazelnut, Almond, Pistachio Shell, and Apricot Stone. *Journal of Hazardous Materials*. 150: 322-327.
- Komy, Z. R., Abdelraheem, W. H. & Ismail, N. M. 2013. Biosorption of Cu^{2+} by *Eichhornia Crassipes*: Physicochemical Characterization, Biosorption Modeling and Mechanism. *Journal of King Saud University-Science*. 25: 47-56.
- Lakherwal, D. 2014. Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*. 4 (1): 41-48.
- Masto, R. E., et al. 2013. Biochar from Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its Impact on Soil Biological Activity. *Catena*. 111: 64-71.
- Muchlisyyah, J., Laeliocattleya, R. A. & Putri, W. D.R. 2017. *Kimia Fisik Pangan*. Malang : UB Press.
- Petrovic, J. T. 2016. Alkali Modified Hydrochar of Grape Pomace as a Perspective Adsorbent of Pb^{2+} from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Management*. 182: 292-300.
- Putri, T. E. 2015. Studi Adsorpsi Logam Tembaga (Cu), Besi (Fe), dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Buatan Menggunakan Adsorben Nanopartikel Magnetik Magnesium Ferrite (MgFe_2O_4). *Tesis*. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Reza, M. T., et al. 2013. Hydrothermal Carbonization: Fate of Inorganics. *biomass and bioenergy*. 49: 86-94.
- Reza, M. T., et al. 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Applied Bioenergy*. 1(1): 11-29.
- Said, I., Lubis, D. A. & Suherman. 2014. Akumulasi Timbal (Pb) dan Tembaga (Cu) Pada Ikan Kuniran (*Upeneus Sulphureus*) di Perairan Estuaria Teluk Palu. *Jurnal Akademika Kimia*. 3 (2): 66-72.
- Semercioz, A. S., et al. 2017. Development of Carbonaceous Material from Grapefruit Peel with Microwave Implemented-low Temperature Hydrothermal Carbonization Technique for the Adsorption of Cu (II). *Journal of Cleaner Production*. 165: 599-610.
- Setianingsih, T. 2018. *Karakterisasi Pori dan Luas Muka Padatan*. Malang: UB Press.
- Sevilla, M. & Fuertes, A. B. 2009. The Production of Carbon Materials by Hydrothermal Carbonization of Cellulose. *Carbon*. 47(9): 2281-2289.
- Song, Xiaolan, et al. 2010. Surface Modification of Coconut-Based Activated Carbon by Liquid-Phase Oxidation and its Effects on Lead Ion Adsorption. *Desalination*. 255: 78-83.
- Villaescusa, I., et al. 2004. Removal of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solutions by Grape Stalks Wastes. *Water Research*. 38: 992-1002.
- Wang, T. 2017. Biochar/MnAl-LDH composites for Cu (nullnull) removal from aqueous solution. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 538: 443-450.
- Widiastuti, M. M. D. dan Lantang, B. 2017. Pelatihan Pembuatan Biochar dari Limbah Sekam Padi Menggunakan Metode Retort Kiln. *Jurnal Ilmiah Pengabdian kepada Masyarakat*. 3 (2): 129-135.

- Xue, Y., et al. 2012. Hydrogen Peroxide Modification Enhances The Ability Of Biochar (Hydrochar) Produced From Hydrothermal Carbonization Of Peanut Hull To Remove Aqueous Heavy Metals: Batch And Column Tests. *Chemical Engineering Journal*. 200-202: 673-680.
- Zakaria, A. 2011. Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Zeolit Sintetis Dari Abu Terbang Batubara. *Tesis*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Zakaria, dkk. 2012. Karakterisasi dan Pemanfaatan Abu Terbang Aktivasi Fisika dalam Menjerap Ion Ion logam Cu²⁺. *Prosiding Pertemuan Ilmiah Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bahan, 3 Oktober 2012, ISSN 1411-2213*. Bogor: Akademi Kimia Analisis Bogor.
- Zhang, F., et al. 2016. Efficient Arsenate Removal by Magnetite-Modified Water Hyacinth Biochar. *Environmental Pollution*. 216: 575-583.