

HIDROCHAR AMPAS KOPI TERMODIFIKASI H_2O_2 SEBAGAI ADSORBEN UNTUK ION LOGAM BERAT Cd(II)

D. Fitasari^{1,a}, H.R. Ramadani^{1,b}
Dyah Fitasari dan Hanika Rizky Ramadani

¹Kimia, Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang, Jl. Prof. Dr. Hamka (Kampus III) Ngaliyan, Semarang, 50185, Indonesia

email: dyahfitasari@gmail.com ramadanihanika@gmail.com

ABSTRACT

Spent coffee grounds converted to hydrochar can be used as an adsorbent for the removal of metal ion Cd(II) from aqueous solution. Spent coffee grounds hydrochar is produced using the hydrothermal carbonization method at a temperature of 150-350°C. In this study, modifications were made to the hydrochar of spent coffee grounds using a H_2O_2 solution. Modification of hydrochar aims to increase the adsorption capacity of hydrochar on metal ion Cd(II). The modified hydrochar obtained was characterized using FTIR spectrophotometer and SEM-EDX. FTIR spectrum analysis showed the presence of hydroxyl, carboxyl, and amine functional groups on the hydrochar surface which were effective for binding metal ions. SEM-EDX characterization showed that the hydrochar has a rough surface and there are small lumps of various sizes, as well as an increase in the element of oxygen. The results showed that the most optimum adsorption of metal ion Cd(II) occurred at pH 6 and a contact time of 120 minutes. The adsorption kinetics modeling showed good results with a pseudo second order with a regression value of 0,9998.

Keywords: Hydrochar; spent coffee grounds; H_2O_2 ; Cd(II)

ABSTRAK

Ampas kopi yang dikonversi menjadi hidrochar dapat digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Cd(II) dalam air. Hidrochar ampas kopi diproduksi menggunakan metode karbonisasi hidrotermal pada suhu 150-350°C. Pada penelitian ini, dilakukan modifikasi terhadap hidrochar ampas kopi menggunakan larutan H_2O_2 . Modifikasi pada hidrochar bertujuan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi hidrochar terhadap ion logam Cd(II). Hidrochar termodifikasi yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR dan SEM-EDX. Analisis spektrum FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi hidroksil, karboksil, dan amina pada permukaan hidrochar yang efektif untuk mengikat ion logam. Karakterisasi SEM-EDX menunjukkan hidrochar memiliki permukaan yang kasar dan terdapat gumpalan-gumpalan kecil dengan ukuran beragam, serta adanya peningkatan unsur oksigen. Hasil penelitian menunjukkan penyerapan ion logam Cd(II) yang paling optimum terjadi pada pH 6 dan waktu kontak 120 menit. Pemodelan kinetika adsorpsi menunjukkan hasil yang baik dengan pola kinetika pseudo orde dua dengan nilai regresi sebesar 0,9998.

Kata Kunci: Hidrochar; ampas kopi; H_2O_2 ; Cd(II)

I. PENDAHULUAN

Logam berat adalah salah satu kontaminan lingkungan yang paling umum. Keberadaan logam berat seperti Cr, Pb, Cd, As, dan logam lainnya dalam perairan bersifat toksik bahkan dalam jumlah yang sedikit (Mohiuddin et al., 2011). Pencemaran logam berat biasanya berasal dari pembuangan

limbah industri seperti elektroplating, pembangkit listrik, pabrik kayu, pabrik kertas, penggunaan pestisida, dan kilang minyak (Sarode et al., 2018). Pencemaran logam berat sangat berbahaya bagi lingkungan karena tidak mudah terurai seperti polutan organik yang sebagian besar dapat terurai

secara alami. Pembuangan air limbah yang mengandung kontaminan logam berat dapat menjadi racun bagi manusia dan lingkungan perairan. Keberadaan logam berat dalam air dapat menimbulkan masalah yang serius karena berpotensi mutagenik dan bersifat karsinogenik (Mohammed et al., 2014).

Kadmium (Cd) merupakan salah satu logam berat yang memiliki sifat beracun (Natsir et al., 2019). Sumber pencemaran dari logam Cd di antaranya berasal dari penggunaan pestisida (insektisida), limbah industri, penggunaan pupuk, residu pembakaran bensin, dan peleburan logam (Syachroni, 2017). Logam Cd bersifat beracun bagi tubuh manusia meskipun dalam kadar yang sangat rendah. Paparan logam Cd dalam kadar rendah dapat menyebabkan gangguan pada saluran pencernaan dan menurunkan fungsi ginjal. Keracunan logam Cd dalam tubuh dapat menyebabkan penyakit lain seperti lumbago (Pulungan & Wahyuni, 2021).

Banyak metode yang dapat digunakan untuk mengurangi pencemaran limbah logam berat di antaranya yaitu pengendapan, resin penukar ion, filtrasi, dan adsorpsi (Tangio, 2013). Menghilangkan logam berat dengan adsorpsi merupakan metode yang relatif sederhana dan hemat biaya, khususnya adsorben dari limbah pertanian yang dimodifikasi dengan tepat dapat memiliki nilai kapasitas adsorpsi yang tinggi dalam menyerap logam berat (Kim et al., 2014). Beberapa jenis adsorben telah dikembangkan untuk mengadsorpsi logam berat salah satunya adalah dengan memanfaatkan hidrochar (Khanifa et al., 2019).

Hidrochar adalah padatan berkarbon yang dihasilkan dari konversi biomassa menggunakan metode *Hydrothermal Carbonization* (HTC). HTC merupakan proses termokimia yang dapat mengubah limbah biomassa basah menjadi bahan serupa dengan kandungan karbon yang lebih tinggi (Eriska et al., 2016). HTC biasanya menggunakan suhu rendah sekitar 150-350°C dan dapat digunakan langsung pada bahan baku basah seperti kotoran hewan, alga, dan biomassa (Xue et al., 2012). Hidrochar memiliki pori dan permukaan yang reaktif (Kumar et al., 2011). Hal ini menjadikan hidrochar dapat digunakan sebagai adsorben alternatif berbiaya rendah yang potensial untuk menghilangkan kontaminan logam berat dalam air (Liu & Zhang, 2009). HTC juga lebih efisien daripada karbonisasi kering konvensional karena menggunakan suhu rendah dan tidak memerlukan energi yang tinggi untuk dekomposisi bahan biomassa (Mohamed et al., 2017). Metode HTC juga dikategorikan sebagai metode ramah lingkungan karena hanya menggunakan air sebagai media reaksi yang tidak meninggalkan limbah kimia berbahaya ataupun produk samping lainnya (Arellano et al., 2016).

Ampas kopi merupakan salah satu biomassa basah yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk pembuatan hidrochar (Afolabi et al., 2020). Ampas kopi bersifat sangat kompleks karena mengandung berbagai macam senyawa kimia yang menunjukkan bahwa ampas kopi dapat digunakan untuk beragam aplikasi. Ampas kopi memiliki kandungan minyak sekitar 10-20% sehingga dapat dijadikan sebagai bahan

baku pembuatan biodiesel. Ampas kopi juga memiliki kandungan karbon berkisar 47,8-58,9% yang dapat berikatan dengan ion logam (Caetano et al., 2012).

Penelitian terdahulu, Zhang dkk (2020) menggunakan ampas kopi sebagai adsorben untuk menyerap limbah cair antibiotik sulfonamida. Adsorben limbah ampas kopi disintesis menggunakan dua metode yaitu pirolisis (biochar) dan karbonisasi hidrotermal (hidrochar). Kapasitas adsorpsi maksimum menggunakan biochar untuk *sulfadiazine* dan *sulfamethoxazol* masing-masing sebesar 121,5 µg/g dan 130,1 µg/g, sedangkan kapasitas adsorpsi maksimum menggunakan hidrochar untuk *sulfadiazine* dan *sulfamethoxazol* masing-masing sebesar 82,2 µg/g dan 85,7 µg/g.

Berdasarkan penjelasan di atas, hidrochar dari ampas kopi diharapkan dapat digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Cd(II) dalam air. Modifikasi terhadap hidrochar ampas kopi dilakukan dengan menggunakan larutan hidrogen peroksida (H₂O₂). Larutan H₂O₂ berfungsi sebagai oksidator yaitu zat yang dapat mengoksidasi hidrochar. Modifikasi dilakukan agar dapat meningkatkan sifat permukaannya yaitu meningkatkan gugus fungsi yang mengandung oksigen sehingga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi hidrochar terhadap ion Cd(II) (Xue et al., 2012).

II. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah cawan kaca, spatula besi, neraca analitik, loyang, oven, gelas ukur, autoklaf,

batang pengaduk, *furnace*, labu erlenmeyer, corong, ayakan 100 *mesh*, gelas beker, *plastic wrap*, alumunium foil, labu ukur, pipet volume, *magnetic stirrer*, *hotplate*, pipet tetes, wadah plastik, botol kaca, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR, PerkinElmer Frontier FT-IR 96681), *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX, Jeol JED-2300 Series), dan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS, Spectrometer: iCE 3000 AA05194702).

Bahan-bahan yang digunakan adalah ampas kopi berjenis arabika; akuades; air deionisasi; kertas saring; indikator pH universal; larutan H₂O₂ 10% (Merck, p.a); larutan Cd(CH₃COO)₂.2H₂O konsentrasi 1000 ppm dan 25 ppm (Merck, p.a); larutan NaOH 0,1 M (Merck, p.a); dan larutan HNO₃ 0,1 M (Merck, p.a).

Prosedur

Sintesis Hidrochar

Sebanyak 150 gram ampas kopi dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Ampas kopi disintesis menjadi hidrochar melalui metode karbonisasi hidrotermal. Sebanyak 15 gram ampas kopi dan 150 mL air dimasukkan dalam reaktor autoklaf dan dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 160°C selama 2 jam. Produk yang dihasilkan disaring menggunakan kertas saring dan dicuci dengan air deionisasi sampai pH air cucuannya konstan. Produk kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 12 jam dan diayak dengan ayakan 100 *mesh* (Zhang et al., 2020).

Modifikasi Hidrochar dengan Larutan H₂O₂

Sebanyak 3 gram hidrochar ampas kopi direndam dalam 20 mL larutan H₂O₂ 10% pada suhu kamar selama 2 jam. Hidrochar ampas kopi yang telah dimodifikasi kemudian dibilas dengan menggunakan air deionisasi dan dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C (Xue et al., 2012).

Karakterisasi Hidrochar

Hidrochar ampas kopi sebelum dan sesudah modifikasi dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dan SEM-EDX. Karakterisasi SEM-EDX juga dilakukan pada hidrochar ampas kopi termodifikasi setelah proses adsorpsi.

Optimasi Adsorpsi Ion Cd(II) Variasi pH

Hidrochar ampas kopi termodifikasi sebanyak 0,1 gram dimasukkan dalam 50 mL larutan Cd(CH₃COO)₂·2H₂O konsentrasi 25 ppm pada pH 2. Campuran tersebut diaduk menggunakan *stirrer* selama 60 menit pada suhu ruang hingga tercampur merata. Campuran kemudian disaring menggunakan kertas saring. Filtrat hasil adsorpsi diukur konsentrasinya menggunakan AAS. Langkah yang sama diulangi untuk pH 3, 4, 5, 6, 7, dan 8 (Artika et al., 2019).

Optimasi Adsorpsi Ion Cd(II) Variasi Waktu Kontak

Sebanyak 0,1 gram hidrochar ampas kopi termodifikasi ditambahkan dalam 50 mL larutan Cd(CH₃COO)₂·2H₂O konsentrasi 25 ppm pada pH optimum. Campuran diaduk selama 5 menit hingga homogen. Campuran setelah proses adsorpsi disaring menggunakan kertas saring dan diambil

filtratnya. Filtrat dilakukan analisis konsentrasi logam Cd menggunakan AAS. Prosedur diulangi untuk waktu kontak 10, 15, 30, 60, 90, 120, dan 150 menit.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Hidrochar

Limbah ampas kopi yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan hidrochar pada penelitian ini berasal dari kedai kopi "Sarang Kopi" yang berada di daerah Karanggede, Boyolali, Jawa Tengah. Sintesis hidrochar dilakukan menggunakan metode *Hydrothermal Carbonization* (HTC). Proses HTC diawali dengan mencampurkan 15 gram ampas kopi dengan 150 mL air dalam reaktor autoklaf. Reaktor autoklaf kemudian ditutup rapat. Hal ini bertujuan agar campuran tidak mengalami kebocoran selama pemanasan. Reaktor autoklaf kemudian dipanaskan menggunakan *furnace* pada suhu 160°C selama 2 jam. Air berperan penting dalam proses HTC. Selama proses reaksi, air bertindak sebagai pelarut dan reaktan. Suhu juga merupakan faktor yang berpengaruh terhadap karakteristik produk setelah proses HTC. Suhu berpengaruh terhadap peningkatan kandungan karbon, tetapi menurunkan jumlah hidrochar yang dihasilkan (Lokahita et al., 2020).

Hidrochar yang dihasilkan dicuci berulang kali dengan air deionisasi hingga diperoleh pH air cucian yang konstan. Dari proses pencucian didapatkan pH konstan yaitu pH 5. Pencucian bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang masih melekat seperti debu, zat-zat organik maupun anorganik lainnya pada ampas kopi (Haryanto et al., 2019). Hidrochar ampas kopi

selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 12 jam. Pengeringan bertujuan untuk menghilangkan kadar air serta menghambat tumbuhnya jamur sehingga hidrochar dapat disimpan dalam jangka waktu yang lama untuk keperluan penelitian (Alfajriandi et al., 2017).

Langkah selanjutnya, hidrochar diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Ukuran 100 mesh dipilih karena semakin kecil ukuran partikelnya, maka luas permukaan adsorben semakin besar sehingga jumlah molekul adsorbat yang teradsorpsi diharapkan dapat meningkat (Sembiring & Sinaga, 2009). Pengayakan juga bertujuan untuk memperoleh ukuran partikel hidrochar yang homogen (Murthy et al., 2020). Dari segi kualitas fisiknya, hidrochar ampas kopi yang diperoleh adalah serbuk berwarna hitam kecoklatan. Hidrochar ampas kopi yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hidrochar Ampas Kopi

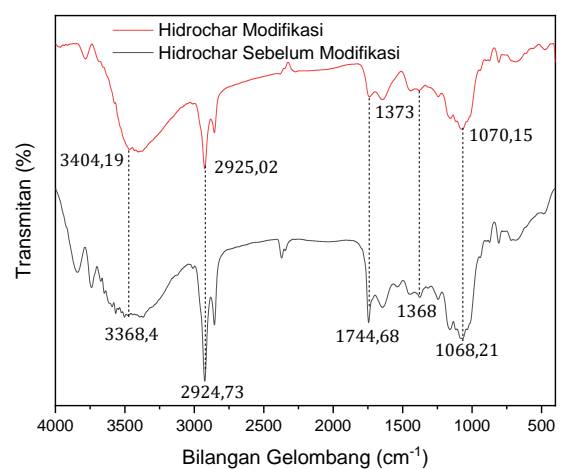
Modifikasi Hidrochar dengan Larutan H₂O₂

Hidrochar ampas kopi dimodifikasi menggunakan larutan hidrogen peroksida (H₂O₂). Penggunaan larutan H₂O₂ karena H₂O₂ merupakan oksidator kuat yang akan terdekomposisi menjadi oksigen dan air

sehingga ramah lingkungan (Kholifah et al., 2018). Ukuran partikel adalah salah satu faktor yang berpengaruh dalam proses adsorpsi (Ningsih et al., 2016). Oleh sebab itu, sebelum dimodifikasi hidrochar ampas kopi diayak terlebih dahulu menggunakan ayakan 100 mesh agar proses modifikasi yang dilakukan dapat lebih merata ke seluruh permukaan adsorben (Suprabawati et al., 2018). Perendaman dengan larutan H₂O₂ bertujuan untuk meningkatkan gugus fungsi pada permukaan hidrochar, khususnya gugus fungsi yang mengandung oksigen sehingga diperoleh hidrochar dengan daya adsorpsi yang lebih baik (Xue et al., 2012).

Karakterisasi FTIR

Hidrochar ampas kopi sebelum dan sesudah modifikasi dengan larutan H₂O₂ dikarakterisasi dengan FTIR agar diketahui perubahan gugus-gugus fungsinya akibat dari reaksi oksidasi menggunakan larutan H₂O₂. Perbandingan hasil spektrum FTIR antara hidrochar sebelum modifikasi dan setelah modifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Perbandingan Spektrum FTIR dari Hidrochar Sebelum Modifikasi (Hitam) dan Sesudah Modifikasi (Merah)

Berdasarkan Gambar 2, hidrochar ampas kopi sebelum modifikasi menunjukkan adanya vibrasi O-H *stretching* yang melebar dan menurun tajam pada bilangan gelombang 3368,4 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 2924,73 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* C-H dari alkana. Pada bilangan gelombang 1744,68 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* C=O dari karbonil. Pada bilangan gelombang 1368 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C-N dari amina. Pada bilangan gelombang 1068,21 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* C-O dari karboksil.

Hasil spektrum FTIR dari hidrochar ampas kopi setelah modifikasi menunjukkan adanya vibrasi *stretching* O-H yang melebar dan menurun tajam pada bilangan gelombang 3404,19 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 2925,02 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* C-H dari alkana. Pada bilangan gelombang 1373 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C-N dari amina. Pada bilangan gelombang 1070,15 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* C-O dari karboksil. Perbandingan serapan gugus fungsi antara hidrochar ampas kopi sebelum dan setelah modifikasi tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan Serapan Spektrum FTIR Hidrochar Ampas Kopi Sebelum dan Setelah modifikasi

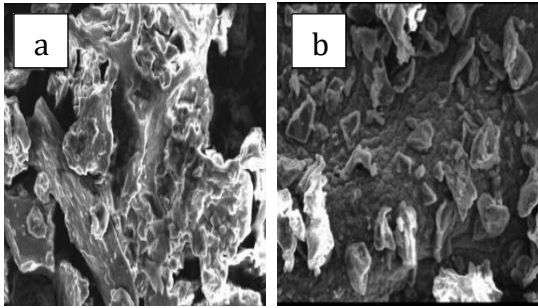
Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		
	Pustaka	Sebelum Modifikasi	Setelah Modifikasi
O - H	3800 – 3300 (Zhang et al., 2020)	3368,4	3404,19
C - H	2970 – 2845	2924,73	2925,02

C = O	(Zhang et al., 2020)	1744,68	-
	1760 – 1660 (Zhang et al., 2020)		
C - N	1331 (Murthy et al., 2020)	1368	1373
	1100 – 1000 (Zhang et al., 2020)		
C - O	1068,21	1068,21	1070,15
	1100 – 1000 (Zhang et al., 2020)		

Berdasarkan Tabel 1, diketahui bahwa spektrum FTIR pada hidrochar ampas kopi sebelum dan setelah modifikasi terdapat perbedaan yaitu hilangnya gugus C=O. Hilangnya gugus karbonil pada spektrum FTIR hidrochar ampas kopi termodifikasi dapat terjadi selama proses perlakuan termokimia. Rattanapan dkk (2017) dalam penelitiannya mengemukakan bahwa penambahan asam untuk memodifikasi permukaan yang disertai dengan pemanasan dapat menyebabkan senyawa volatil terurai pada karbon.

Karakterisasi SEM-EDX

Analisis komposisi kimia dari permukaan hidrochar ampas kopi sebelum dan sesudah modifikasi secara kualitatif dan kuantitatif dilakukan menggunakan SEM-EDX. Berdasarkan hasil analisis SEM yang diperoleh menunjukkan adanya perbedaan morfologi dan bentuk permukaan antara hidrochar sebelum dan sesudah modifikasi seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Karakterisasi SEM Hidrochar Perbesaran 1000 Kali (a)Sebelum Modifikasi dan (b)Setelah Modifikasi

Pada Gambar 3 diketahui struktur morfologi permukaan dari hidrochar ampas kopi sebelum modifikasi memiliki permukaan yang tidak beraturan dengan ukuran pori-pori beragam (Murthy et al., 2020). Hal ini disebabkan karena reaksi hidrolisis yang terjadi pada saat proses karbonisasi hidrotermal (Liu & Zhang, 2009). Hidrochar ampas kopi sesudah modifikasi memiliki morfologi struktur permukaan yang kasar dan terdapat gumpalan dengan ukuran yang cukup bervariasi dan distribusi tidak merata.

Hasil analisis EDX terhadap hidrochar sebelum dan sesudah modifikasi menunjukkan komposisi komponen kimia yang terdapat pada hidrochar ampas kopi. Perbandingan komposisi unsur dari hidrochar sebelum dan sesudah modifikasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan Komposisi Unsur Hidrochar Sebelum dan Sesudah Modifikasi

Komposisi Unsur (%)	Jenis Adsorben	
	Sebelum Modifikasi	Termodifikasi
C	75,02	72,13
O	24,76	27,73
Na	-	0,02
Mg	0,03	0,02
Cl	0,09	-
Ca	0,10	0,10

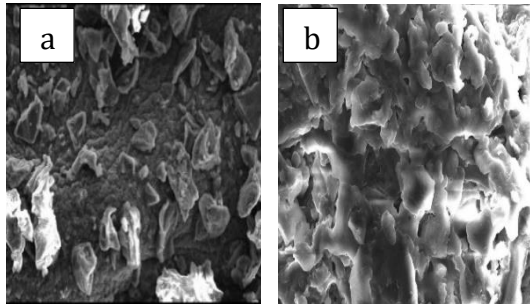
Tabel 2 menunjukkan adanya unsur C dan O yang merupakan dua unsur penyusun adsorben secara umum (Cintia et al., 2022). Hidrochar ampas kopi termodifikasi memiliki kandungan karbon sebesar 72,13%. Hasil tersebut lebih rendah dibandingkan dengan hidrochar sebelum modifikasi yang mengandung unsur karbon sebesar 75,02%. Penurunan komposisi unsur karbon ini terjadi akibat reaksi oksidasi oleh larutan H_2O_2 yang membentuk gas karbon dioksida (CO_2). Setelah hidrochar dimodifikasi, kandungan oksigennya meningkat dari 24,76% menjadi 27,73%. Hasil ini konsisten dengan penelitian Xue dkk (2012), dimana penambahan larutan H_2O_2 dapat mengoksidasi permukaan dan meningkatkan gugus fungsi yang mengandung oksigen, terutama gugus karboksil (Xue et al., 2012).

Karakterisasi SEM-EDX dilakukan pada hidrochar ampas kopi termodifikasi setelah dilakukan uji adsorpsi pada ion Cd(II). Hal ini bertujuan untuk membuktikan keberadaan unsur logam berat Cd yang menempel pada permukaan hidrochar setelah dilakukan uji adsorpsi. Perbandingan persentase banyaknya unsur penyusun yang terdapat pada hidrochar ampas kopi termodifikasi sebelum dan setelah proses adsorpsi dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Komposisi Unsur Hidrochar Termodifikasi Sebelum dan Setelah Uji Adsorpsi

Komposisi Unsur (%)	Jenis Adsorben	
	Sebelum Adsorpsi	Setelah Adsorpsi
C	72,13	69,17
O	27,73	30,47
Na	0,02	-
Mg	0,02	-
Ca	0,10	0,01
Cd	-	0,25

Berdasarkan tabel 3 diketahui bahwa pada hidrochar ampas kopi modifikasi setelah proses adsorpsi mengandung unsur Cd dengan persentase sebesar 0,25%. Struktur morfologi permukaan hidrochar ampas kopi termodifikasi setelah proses adsorpsi ion Cd(II) terlihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Karakterisasi SEM Hidrochar Termodifikasi Perbesaran 1000 Kali (a)Sebelum Adsorpsi dan (b)Setelah Adsorpsi

Gambar 4 menunjukkan adanya perbedaan morfologi struktur permukaan hidrochar sebelum dan setelah proses adsorpsi ion Cd(II) yang ditandai dengan terjadinya penebalan pada permukaan hidrochar. Hal ini membuktikan jika hidrochar ampas kopi termodifikasi telah mengadsorpsi ion Cd(II).

Optimasi Adsorpsi Ion Cd(II) Variasi pH

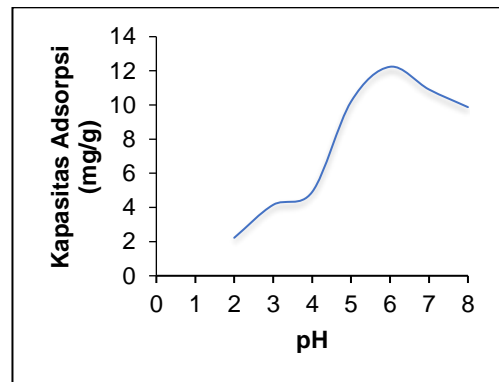
Penentuan pH optimum bertujuan untuk mengetahui nilai pH yang memberikan kapasitas adsorpsi maksimum dari hidrochar ampas kopi termodifikasi terhadap ion Cd(II). Hasil dari optimasi adsorpsi variasi pH terhadap ion Cd(II) dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Data Hasil Adsorpsi Ion Cd(II) Variasi pH

pH	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
2	2,225
3	4,155
4	4,905

5	10,2035
6	12,2385
7	10,909
8	9,8755

Grafik hubungan antara jumlah ion Cd(II) yang terserap oleh hidrochar ampas kopi termodifikasi terhadap variasi pH dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik Kapasitas Adsorpsi Ion Cd(II) Terhadap Variasi pH

Berdasarkan Gambar 5, menunjukkan bahwa terdapat perbedaan kapasitas adsorpsi ion Cd(II) yang signifikan pada variasi pH 2 hingga 8. Adsorpsi ion Cd(II) pada pH rendah akan menyebabkan terjadinya kompetisi antara ion H⁺ dengan ion Cd(II), sehingga mengakibatkan kapasitas adsorpsinya menurun (Nguyen et al., 2021). Pada pH netral daya adsorpsi juga menurun. Hal ini dikarenakan pada pH netral ion-ion logam dapat mengalami reaksi hidrolisis dalam larutan sehingga menjadi tidak stabil dalam bentuk ion logam semula dan menyebabkan kemampuan adsorpsi hidrochar menurun. Pada pH basa, ion-ion logam dapat membentuk endapan hidroksida (Cd(OH)₂) sehingga kapasitas adsorpsinya sulit untuk dianalisis menggunakan AAS (Nurhasni et al., 2014).

Berdasarkan penelitian diketahui bahwa pH optimumnya berada pada pH 6 dengan penurunan kadar logam tertinggi terhadap ion Cd(II) sebesar 12,2385 mg/g. Hal ini sesuai dengan penelitian adsorpsi logam Cd menggunakan adsorben kitin terimobilisasi ditizon yang dilakukan oleh Rohyami (2013).

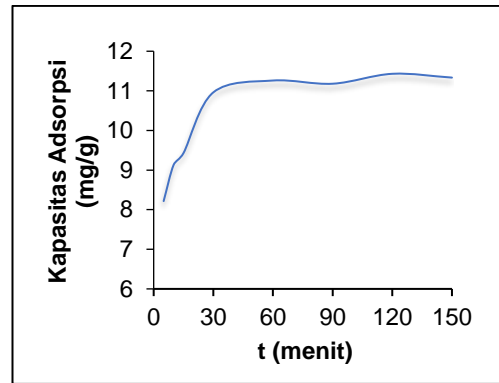
Optimasi Adsorpsi Ion Cd(II) Variasi Waktu Kontak

Penentuan waktu kontak optimum bertujuan untuk mengetahui berapa lama waktu yang dibutuhkan oleh hidrochar ampas kopi termodifikasi untuk mengadsorpsi ion Cd(II) secara optimum. Hasil dari optimasi adsorpsi variasi waktu terhadap ion Cd(II) dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Data Hasil Adsorpsi Ion Cd(II) Variasi Waktu

Waktu Kontak (menit)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
5	8,2165
10	9,1285
15	9,4305
30	10,962
60	11,26
90	11,1795
120	11,43
150	11,3345

Grafik hubungan antara jumlah ion Cd(II) yang terserap oleh hidrochar ampas kopi termodifikasi terhadap variasi waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Grafik Hubungan Antara kapasitas Adsorpsi Ion Cd(II) terhadap Variasi Waktu Kontak

Berdasarkan Gambar 6, menunjukkan bahwa secara umum kapasitas adsorpsi ion Cd(II) mengalami peningkatan diawal proses adsorpsi seiring dengan bertambahnya waktu kontak. Hal ini sesuai dengan teori dimana semakin lama waktu pengontakan antara adsorben dan adsorbat, maka semakin banyak pula ion yang dapat terserap (Hajar et al., 2016).

Penurunan daya adsorpsi setelah mencapai waktu kontak optimum disebabkan karena hidrochar mengalami desorpsi yaitu kondisi dimana hidrochar melepaskan kembali sampel limbah yang telah diadsorpsi karena adsorben telah jenuh oleh sampel limbah logam (Irmanto & Suyata, 2009). Dari penelitian yang dilakukan menunjukkan bahwa kapasitas penyerapan ion Cd(II) dengan variasi waktu kontak yang paling optimum terjadi pada waktu kontak 120 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 11,43 mg/g.

Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi merupakan salah satu faktor yang penting dalam proses adsorpsi karena menunjukkan tingkat kecepatan penyerapan adsorben terhadap adsorbatnya

(Widihati et al., 2012). Kinetika adsorpsi yang dipilih pada penelitian ini adalah model *pseudo* orde satu dan *pseudo* orde dua. *Pseudo* orde satu mengasumsikan bahwa konsentrasi adsorbat berlebih dibandingkan jumlah sisi aktif yang terdapat pada permukaan adsorben. Model kinetika *pseudo* orde dua tergantung pada kemampuan mengadsorpsi masing-masing fase padat. Data perhitungan kinetika *pseudo* orde satu dan *pseudo* orde dua dapat dilihat pada Tabel 6 dan Tabel 7.

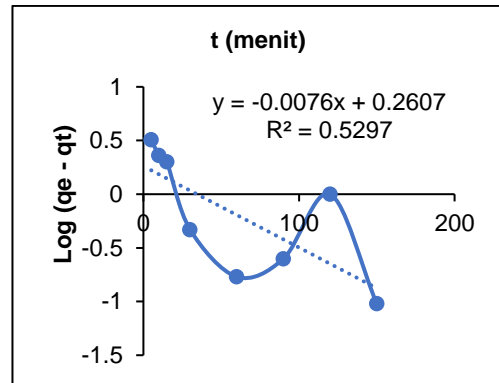
Tabel 6. Data Perhitungan Pseudo Orde Satu

t (menit)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	q _e - q _t (mg/g)	Log (q _e - q _t)
5	8,2165	11,43	3,2135	0,5069
10	9,1285	11,43	2,3015	0,362
15	9,4305	11,43	1,9995	0,3009
30	10,962	11,43	0,468	-0,3297
60	11,26	11,43	0,17	-0,7695
90	11,1795	11,43	0,2505	-0,6011
120	11,43	11,43	0	0
150	11,3345	11,43	0,0955	-1,0199

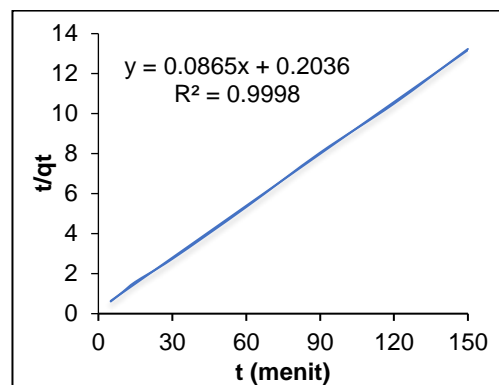
Tabel 7. Data Perhitungan Pseudo Orde Dua

t (menit)	q _t (mg/g)	t/q _t
5	8,2165	0,6085
10	9,1285	1,0955
15	9,4305	1,5906
30	10,962	2,7367
60	11,26	5,3286
90	11,1795	8,0504
120	11,43	10,4987
150	11,3345	13,2339

Grafik hasil penentuan kinetika adsorpsi *pseudo* orde satu dan *pseudo* orde dua dapat dilihat pada Gambar 7 dan Gambar 8.



Gambar 7. Grafik Kinetika Adsorpsi Pseudo Orde Satu



Gambar 8. Grafik Kinetika Adsorpsi Pseudo Orde Dua

Berdasarkan Gambar 7 dan 8 dapat disimpulkan bahwa orde reaksi hidrochar ampas kopi termodifikasi terhadap adsorpsi ion Cd(II) mengikuti kinetika adsorpsi *pseudo* orde dua. Hal ini dapat dilihat dari linieritas kurva yang ditunjukkan oleh nilai regresi (R^2) yang dihasilkan pada *pseudo* orde dua yang memiliki nilai mendekati 1 yaitu sebesar 0,9998. Kinetika adsorpsi *pseudo* orde dua menunjukkan bahwa proses adsorpsi dikendalikan oleh kemisorpsi yang melibatkan kekuatan valensi melalui berbagi atau pertukaran elektron antara pelarut dan adsorbat (El-Wakil et al., 2014).

IV. KESIMPULAN

Hidrochar ampas kopi termodifikasi kaya akan gugus hidroksil, karboksil, dan amina. Keberadaan gugus-gugus tersebut dapat menyebabkan terjadinya ikatan dengan ion Cd(II). Struktur permukaan hidrochar termodifikasi memiliki morfologi yang kasar dan terdapat gumpalan yang cukup bervariasi dengan distribusi tidak merata. Kondisi optimum untuk menurunkan kadar ion logam Cd(II) menggunakan hidrochar ampas kopi termodifikasi dicapai pada pH 6 dan waktu kontak 120 menit dengan kapasitas adsorpsi masing-masing sebesar 12,2385 mg/g dan 11,43 mg/g. Kinetika adsorpsi yang cocok dengan penelitian adalah model *pseudo* orde dua dengan nilai regresi sebesar 0,9998.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Afolabi, O. O. D., Sohail, M., & Cheng, Y. L. (2020). Optimisation and Characterisation of Hydrochar Production from Spent Coffee Grounds by Hydrothermal Carbonisation. *Renewable Energy*, 147, 1380–1391.
- [2] Alfajriandi, Hamzah, F., & Hamzah, F. H. (2017). Perbedaan Ukuran Partikel Terhadap Kualitas Briket Arang Daun Pisang Kering. *JOM Faperta UR*, 4(1), 1–13.
- [3] Arellano, O., Flores, M., Guerra, J., Hidalgo, A., Rojas, D., & Strubinger, A. (2016). Hydrothermal Carbonization of Corncob and Characterization of the Obtained Hydrochar. *Chemical Engineering Transactions*, 50, 235–240.
- [4] Artika, N., Subagyo, R. R. D. J. ., & Hiyahara, I. A. (2019). Adsorpsi Ion Logam Berat Pb (II) dengan Biochar Residu Pirolisis Kayu Macaranga gigantea. In *Jurnal Kimia FMIPA UNMUL*. Universitas Mulawarman.
- [5] Caetano, N. S., Silvaa, V. F. M., & Mata, T. M. (2012). Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel Production. *Chemical Engineering Transactions*, 26.
- [6] Cintia, M., Juliasih, N. L. G. R., Herasari, D., Kiswandono, A. A., & Supriyanto, R. (2022). Studi Karbon Aktif Kayu Bakau (*Rhizophora mucronata*) sebagai Adsorben Pewarna Tekstil Biru Tua Kode 5 Menggunakan Spektrofotometer UV-VIS. *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, 7(1), 54–67.
- [7] El-Wakil, A. M., El-Maaty, W. M., & Awad, F. S. (2014). Removal of Lead from Aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5(2), 1–14.
- [8] Eriska, H., Dewi, K., Pasek, A. D., & Damanhuri, E. (2016). Hydrothermal Carbonization of Biomass Waste by Using a Stirred Reactor: an Initial Experimental Results. *Reaktor*, 16(4), 212–217.
- [9] Gultom, E. M., & Lubis, M. T. (2014). Aplikasi Karbon Aktif dari Cangkang Kelapa Sawit dengan Aktivator H₃PO₄ untuk Penyerapan Logam Berat Cd dan Pb. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 3(1), 5–10.
- [10] Hajar, E. W. I., Sitorus, R. S., Mulianingtias, N., & Welan, F. J. (2016). Efektivitas Adsorpsi Logam Pb²⁺ dan Cd²⁺ menggunakan Media Adsorben Cangkang Telur Ayam. *Konversi*, 5(1), 1–7.
- [11] Haryanto, B., Sinaga, W. K., & Saragih, F. T. (2019). Kajian Model Interaksi pada Adsorpsi Logam Berat Kadmium (Cd²⁺) dengan Menggunakan Adsorben dari Pasir Hitam. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 8(2), 79–84.
- [12] Irmanto, & Suyata. (2009). Penurunan Kadar Amonia, Nitrit, dan Nitrat Limbah Cair Industri Tahu Menggunakan Arang Aktif dari Ampas Kopi. *Molekul*, 4(2), 105–114.
- [13] Khanifa, L. N., Mulyatun, & Suryandari, E. T. (2019). Uji Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Cu²⁺ Menggunakan Hidrochar Eichhornia Crassipes Termodifikasi H₂O₂. *Walisongo Journal of Chemistry*, 2(2), 64–79.
- [14] Kholifah, N., Muflihati, I., & Nurlaili, E. P. (2018). Modifikasi Pati Jagung melalui Reaksi Oksidasi Hidrogen Peroksida (H₂O₂) dan Sinar Ultraviolet-C (UV-C). *Jurnal Pangan Dan Gizi*, 8(2), 91–104.
- [15] Kim, M. S., Min, H. G., Koo, N., Park, J., Lee, S. H., Bak, G. I., & Kim, J. G. (2014). The Effectiveness of Spent Coffee Grounds and its Biochar on the Amelioration of Heavy Metals-Contaminated Water and Soil Using Chemical and Biological Assessments. *Journal of Environmental Management*, 146, 124–130.
- [16] Kumar, S., Loganathan, V. A., Gupta, R. B., & Barnett, M. O. (2011). An Assessment of U(VI) Removal from Groundwater Using Biochar Produced from Hydrothermal Carbonization. *Journal of Environmental Management*, 92, 2504–2512.
- [17] Liu, Z., & Zhang, F. S. (2009). Removal of Lead from Water Using Biochars Prepared from Hydrothermal Liquefaction of Biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 933–939.
- [18] Lokahita, B., Aziz, M., & Takahashi, F. (2020). Current Status of Hydrothermal Treatment for Energy and Material Recovery Toward a Sustainable Post-consumer Material Cycle. *Makara Journal of Technology*, 24(1), 25–33.
- [19] Mohamed, G. M., El-Shafey, O. I., & Fathy, N. A. (2017). Preparation of Carbonaceous Hydrochar Adsorbents from Cellulose and Lignin Derived from Rice Straw. *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(5), 793–804.
- [20] Mohammed, M. A., Shitu, A., Tadda, M. A., & Ngabura, M. (2014). Utilization of Various Agricultural Waste Materials in the Treatment of Industrial Wastewater Containing Heavy Metals: A Review. *International Research Journal of Environment Science*, 3(3), 62–71.
- [21] Mohiuddin, K. M., Ogawa, Y., Zakir, H. M., Otomo, K., & Shikazono, N. (2011). Heavy Metals Contamination in Water and Sediments of an Urban River in a Developing Country. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(4), 723–736.
- [22] Murthy, T. P. K., Gowrishankar, B. S., Krishna, R. H., Chandraprabha, M. N., & Mathew, B. B. (2020). Magnetic Modification of Coffee Husk Hydrochar for Adsorptive Removal of Methylene Blue: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 205–212.

- [23] Natsir, N. A., Hanike, Y., Rijal, M., & Bachtiar, S. (2019). Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Air, Sedimen dan Organ Mangrove di Perairan Tulehu. *Journal Biology Science and Education*, 8(2), 149–159.
- [24] Nguyen, V. T., Vo, T. D. H., Tran, T., Nguyen, T. N., Le, T. N. C., Bui, X. T., & Bach, L. G. (2021). Biochar Derived from the Spent Coffee Ground for Ammonium Adsorption from Aqueous Solution. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 1–7.
- [25] Ningsih, D. A., Said, I., & Ningsih, P. (2016). Adsorpsi Logam Timbal (Pb) dari Larutannya dengan Menggunakan Adsorben dari Tongkol Jagung. *Jurnal Akademika Kimia*, 5(2), 55–60.
- [26] Nurhasni, N., Hendrawati, H., & Saniyyah, N. (2014). Sekam Padi untuk Menyerap Ion Logam Tembaga dan Timbal dalam Air Limbah. *Jurnal Kimia Valensi*, 4(1), 36–44.
- [27] Pulungan, A. F., & Wahyuni, S. (2021). Analisis Kandungan Logam Kadmium (Cd) dalam Air Minum Isi Ulang (AMIU) di Kota Lhokseumawe, Aceh. *AVERROUS: Jurnal Kedokteran Dan Kesehatan Malikussaleh*, 7(1), 75–83.
- [28] Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M. A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., & Ullah, A. (2018). Overview of Wastewater Treatment Methods with Special Focus on Biopolymer Chitin-Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1–58.
- [29] Sembiring, M. T., & Sinaga, T. S. (2009). Arang Aktif (Pengenalan Dan Proses Pembuatannya). In *USU Digital Library*. Universitas Sumatera Utara.
- [30] Siregar, T. (2011). Interaksi Ion Pb^{2+} Pada Biomassa Fitoplankton Laut Tetraselmis chuii. *Jurnal Teknologi Mineral Dan Batubara*, 7(4), 192–201.
- [31] Suprabawati, A., Holiyah, N. W., & Jasmansyah. (2018). Kulit Singkong (*Manihot esculenta* Crantz) Sebagai Karbon Aktif dengan Berbagai Langkah Pembuatan untuk Adsorpsi Logam Timbal (Pb^{2+}) dalam Air. *Jurnal Kartika Kimia*, 1(1), 21–28.
- [32] Syachroni, S. H. (2017). Analisis Kandungan Logam Berat Kadmium (Cd) pada Tanah Sawah di Kota Palembang. *Jurnal Sylva*, 6(1), 23 – 29.
- [33] Tangio, J. S. (2013). Adsorpsi Logam Timbal (Pb) dengan menggunakan Biomassa Enceng Gondok (*Eichhorniacrassipes*). *Jurnal Entropi*, 8(1), 500–506.
- [34] Widihati, I. A. G., Suastuti, N. G. A. M. D. A., & Nirmalasari, M. A. Y. (2012). Studi Kinetika Adsorpsi Larutan Ion Logam Kromium (Cr) Menggunakan Arang Batang Pisang (*Musa Paradisiaca*). *Jurnal Kimia*, 6(1), 8–16.
- [35] Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., & Ro, K. S. (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.
- [36] Zhang, X., Zhang, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Wen, H., Zhang, D., Li, C., & Qi, L. (2020). Characterization and Sulfonamide Antibiotics Adsorption Capacity of Spent Coffee Grounds Based Biochar and Hydrochar. *Science of the Total Environment*, 716, 1–10.