

BAB I

PENDAHULUAN UMUM

1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri di Indonesia menunjukkan tren pertumbuhan yang signifikan, ditandai dengan meningkatnya jumlah sektor manufaktur seperti industri tekstil, pulp dan kertas, penyamakan kulit, dan sebagainya. Meskipun menghasilkan produk yang bernilai guna, aktivitas industri ini juga menghasilkan limbah samping, terutama limbah cair, yang tergolong berbahaya dan beracun. Limbah cair industri mengandung berbagai kontaminan seperti logam berat, senyawa anorganik, polutan organik, dan senyawa kompleks lain yang dapat mencemari lingkungan (Riyanto & Wibowo, 2019). Logam berat, sebagai salah satu jenis pencemar utama, bersifat toksik, non-biodegradabel, serta dapat mengalami bioakumulasi dalam rantai trofik, sehingga berdampak jangka panjang terhadap kesehatan ekosistem dan manusia.

Selain dari sektor industri, limbah cair yang mengandung logam berat juga dihasilkan dari aktivitas laboratorium kimia. Meskipun volume limbah yang dihasilkan relatif kecil, namun kandungan ion logam berat dan bahan organik dalam limbah laboratorium bersifat toksik tinggi dan cenderung terabaikan dalam pengelolaannya. Ketidakteraturan dalam penanganan limbah laboratorium ini berpotensi menurunkan kualitas lingkungan dalam jangka panjang. Ion logam seperti Cd^{2+} dan Cr^{3+} dalam konsentrasi tinggi memiliki risiko kesehatan yang signifikan. Ion Cd^{2+} diketahui dapat mengganggu fungsi paru-paru, ginjal, dan hati serta bersifat karsinogenik (Maylani et al., 2016), sedangkan Cr^{3+} dikenal sebagai logam berat yang sangat toksik dan berpotensi menimbulkan kanker.

Limbah cair yang mengandung logam berat diklasifikasikan sebagai limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) sesuai regulasi lingkungan di Indonesia. Pengelolaan limbah jenis ini menjadi perhatian utama karena potensi dampaknya yang destruktif terhadap lingkungan dan kesehatan. Pendekatan yang dilakukan dalam remediasi limbah cair salah satunya adalah metode adsorpsi menggunakan material karbon seperti *biochar* (*biocharcoal*) yang berasal dari biomassa. *Biocharcoal* ini diperoleh melalui proses pirolisis pada suhu rendah ($<700^\circ\text{C}$) dalam kondisi anoksik. *Biochar* memiliki luas permukaan spesifik dan porositas tinggi, yang memungkinkan kemampuan adsorpsi yang baik terhadap ion logam berat (Patra et al., 2017; Shi et al., 2018).

Salah satu biomassa yang potensial untuk bahan dasar *biochar* adalah limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*), yang merupakan hasil samping dari industri kakao. Indonesia sebagai salah satu produsen kakao terbesar, menghasilkan limbah



lah besar, diperkirakan sekitar 10 ton limbah per ton biji kakao et al. (2019) dan Frolova & Kharytonov (2019), *biochar* dari kulit struktur berpori dan kandungan karbon tinggi, menjadikannya sial.

r memiliki potensi tinggi dalam proses adsorpsi, keterbatasan *biochar* adalah pada saat proses pemisahan dari medium cair

setelah adsorpsi. Untuk mengatasi hal ini, *biochar* dikompositkan dengan material magnetik seperti magnetit (Fe_3O_4), seperti yang telah dilakukan oleh Han et al. (2015) yang menggabungkan magnetit dengan karbon aktif sehingga karbon aktif memiliki sifat magnetik dan dapat ditarik oleh medan magnet eksternal. Komposit *biochar*-magnetit bersifat feromagnetik, sehingga memungkinkan pemisahan pasca-adsorpsi secara efisien menggunakan medan magnet eksternal (Dewi & Ridwan, 2012). Selain memiliki sifat magnetic, komposit yang dihasilkan juga mengalami peningkatan luas permukaan dan pori-pori (Han et al., 2015). Magnetit dapat disintesis melalui berbagai metode kimia, di antaranya kopresipitasi yang dikenal efisien dan ekonomis.

Modifikasi *biochar* dengan partikel magnetit tidak hanya meningkatkan efisiensi pemisahan, tetapi juga memperbesar kapasitas adsorpsi terhadap logam berat karena peningkatan luas permukaan spesifik serta gugus fungsional aktif. Studi oleh Li et al. (2020) menunjukkan bahwa komposit *biochar*-magnetit memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan *biochar* murni. Penelitian oleh Karunanayake et al. (2017) juga menunjukkan efektivitas adsorben berbasis magnetit dalam menyerap logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} dengan efisiensi tinggi dalam waktu kontak yang singkat.

Berdasarkan kajian tersebut, penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi komposit *biochar*-magnetit berbasis kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*), serta mengevaluasi kinerjanya dalam mengadsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} dari limbah cair laboratorium kimia. Tesis ini dibagi atas 2 topik yang terdiri atas sintesis komposit *biochar* magnetit dari kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*) (Bab II), adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit dari limbah cair laboratorium kimia (Bab III). Oleh karena itu, penjelasan teoritis terkait kedua aspek tersebut akan dibahas secara sistematis dalam tesis ini.

1.1.1 Sintesis Komposit *Biochar* Magnetit dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao L.*)

Biochar merupakan material penting, menarik, dan ekonomis dengan berbagai aplikasi dalam bidang pertanian, industri, dan ilmu pengetahuan. *Biochar* merujuk pada arang yang berasal dari bahan nabati, yang dapat berfungsi sebagai agen untuk meningkatkan kualitas tanah dan air (Jagadeesh & Sundaram, 2023; Palansooriya et al., 2020). Material kaya karbon ini dihasilkan melalui proses karbonisasi residu biomassa (seperti kayu, kotoran hewan, pupuk kandang, atau daun) melalui konversi termal, meliputi pirolisis, torrefaksi, dan karbonisasi.



Diantara teknik-teknik tersebut, pirolisis merupakan metode yang kan untuk memperoleh *biochar* dalam kondisi anaerobik dan (Tripathi et al., 2016).

dalam sektor pertanian dan lingkungan telah diteliti secara enawarkan berbagai manfaat agronomis dan ekologi seperti asi tanah tercemar dengan mengimmobilisasi logam berat serta Li et al., 2019; Qu et al., 2023). Selain itu, *biochar* juga

menunjukkan potensi besar sebagai agen pembersih air tercemar di sektor industri dan pertanian. Mengingat pentingnya sumber daya air, Upaya untuk melindungi dan mempertahankannya menjadi sangat penting, sejalan dengan upaya teknis dan ilmiah untuk mengurangi dampak negatif terhadap lingkungan (Xiang et al., 2020) Peningkatan jumlah senyawa pencemar dalam ekosistem akuatik terjadi akibat meningkatnya penggunaan air untuk berbagai aktivitas manusia. Senyawa seperti pestisida, logam berat, deterjen, pewarna, obat-obatan, serta produk kebersihan pribadi, secara signifikan mempengaruhi kualitas air.

Biochar merupakan material karbon yang berpori yang dihasilkan dari dekomposisi termokimia (pemanasan) bahan baku biomassa dengan sedikit atau tanpa adanya oksigen. Biomassa disini berupa limbah organik yang meliputi sisa tanaman, serpihan kayu, ganggang, lumpur limbah, dan lain-lain. Proses dekomposisi ini meliputi pirolisis, karbonisasi hidrotermal, gasifikasi, torefaksi dan pemanasan gelombang mikro, bervariasi dalam suhu dan durasi termokimia (Xiang et al., 2020).

Biochar memiliki luas permukaan besar, struktur berpori, permukaannya diselubungi dengan gugus fungsi dan beberapa komponen mineral yang membuat *biochar* dapat digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan polutan dari larutan. Sifat ini memang mirip dengan sifat yang dimiliki karbon aktif, tetapi *biochar* memiliki kelebihan yaitu bisa dibuat dengan biaya yang lebih murah karena panas yang dibutuhkan lebih rendah dari panas yang dibutuhkan untuk membuat karbon aktif (X. Tan et al., 2015).



Gambar 1.1 Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.) yang telah dibelah (Sinaga, 2021)



Pusat Statistik (2023), Indonesia merupakan salah satu negara terbesar di dunia. Kakao merupakan komoditas pertanian nomor tiga setelah kelapa sawit dan karet. Produk kakao yang banyak diekspor dari Indonesia adalah biji kakao yang telah diolah menjadi produk biji kakao (*Theobroma cacao* L.) adalah bagian terluar dari biji kakao yang akan menjadi hasil sampingan utama yang dihasilkan dari proses

pengolahan kakao menjadi produk yang dapat diperjual-belikan. Setiap proses pengolahan kakao dapat dihasilkan limbah (kulit buah kakao yang dapat mencapai 70% (Mendoza-Meneses et al., 2021). Kulit buah kakao dianggap tidak memiliki nilai ekonomi sehingga kulit buah kakao yg dihasilkan biasanya hanya menjadi limbah. Beberapa penelitian melaporkan pemanfaatan limbah kulit kakao ini seperti untuk pakan ternak, pupuk, biodiesel dan sebagai adsorben zat warna dan logam berat. Sehingga akan sangat banyak biomassa kulit kakao yang tidak dimanfaatkan.

Menurut Meza-Sepúlveda, dkk., 2021 dalam Mendoza-Meneses, 2021, kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) mengandung komposisi yang dapat dilihat pada **Tabel 1.1**.

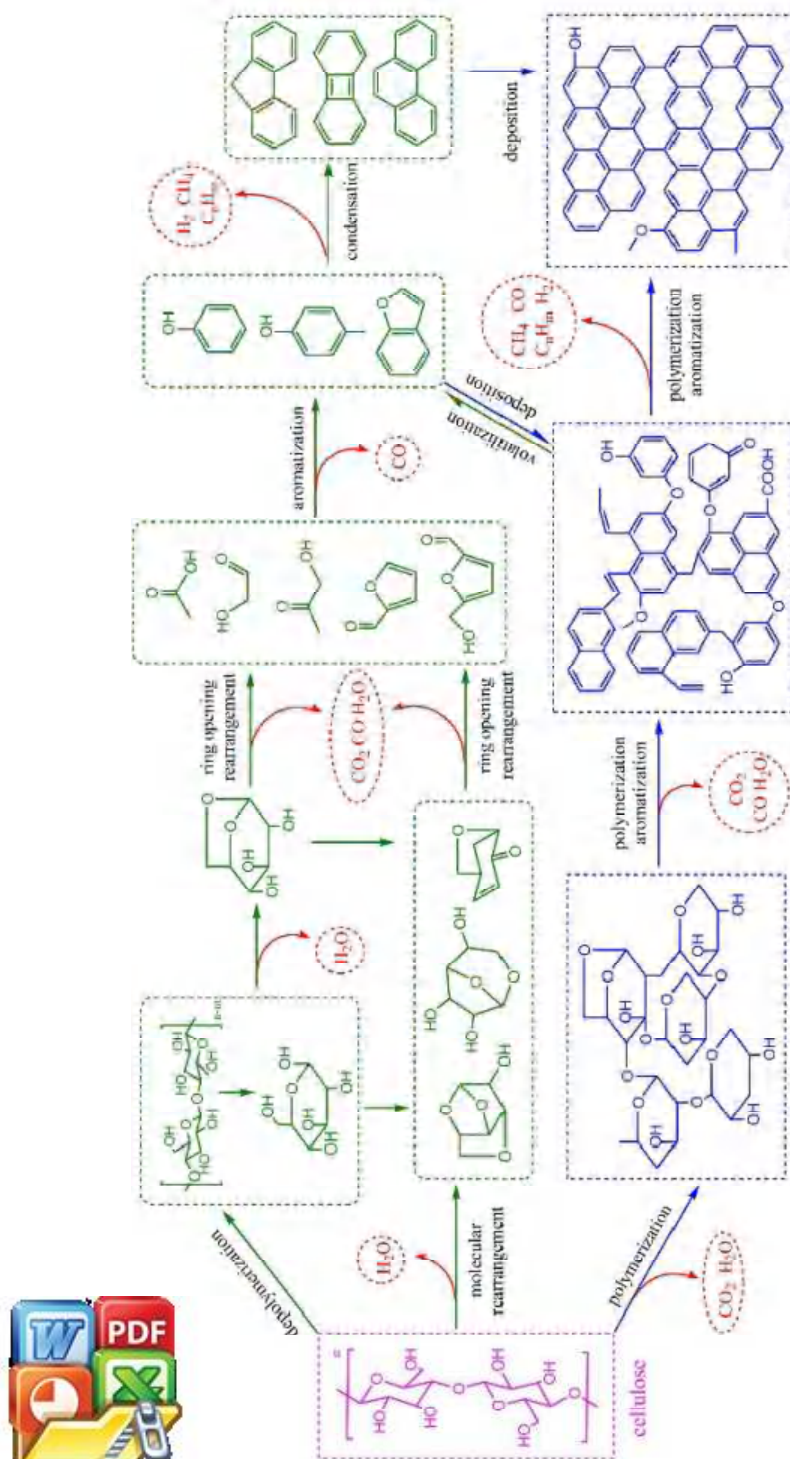
Tabel 1.1. Komposisi kimia kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.)

No.	Komponen	Kandungan
1	Selulosa	33,02%
2	Hemiselulosa	37%
3	Lignin	23,75%
4	Pektin	3,71%
5	Kadar air	80,2%
6	Abu	9,1g/100g
7	Protein	5,9g/100g
8	Lemak	1,2g/100g
9	Karbohidrat	57,6g/100g

Sumber: Mendoza-Meneses, 2021. Journal of Chemistry
<https://doi.org/10.1155/2021/3388067>

Teknik pembuatan *biochar* yang paling umum dan efektif adalah pirolisis karena menghasilkan emisi paling sedikit. Pada proses pirolisis, *biochar* terbentuk dari pembakaran selulosa, hemiselulosa dan lignin tetapi dalam keadaan tanpa oksigen. Pada proses ini terbentuk hasil samping *bio-oil* (cair) dan *syngas* (gas) yang dapat dipergunakan kembali sebagai sumber energi dalam proses pirolisis lebih lanjut (Goswami et al., 2022). Mekanisme pembentukan *biochar* dari selulosa dapat dilihat pada **gambar 1.2**.





.2 Reaksi pembentukan *biochar* (Chen et al., 2022)



Menurut Yong et al. (2018), *biochar* kulit buah kakao memiliki komposisi unsur dan abu yang dapat dilihat dalam **Tabel 1.2**.

Tabel 1.2. Komposisi unsur dan abu *biochar* kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.)

No.	Elemen	Komposisi (%w/w)
1	C	65,7
2	H	2,7
3	N	2,2
4	O	19,3
5	Abu	10,1

Sumber: Yong et al., 2018. International Journal Of Engineering & Technology
<https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.11.16017>

Setelah dilakukan analisis lebih lanjut menggunakan XRF, kandungan abu *biochar* kulit buah kakao adalah CaO (4,6 %w/w), K₂O (4,2 %w/w), CuO (0,03 %w/w), ZnO (0,19 %w/w) dan MnO (0,46 %w/w). Kandungan CaO dan K₂O inilah yang membuat pH *biochar* kulit buah kakao tinggi ($9,1 \pm 0,32$). Kemudian *biochar* kulit buah kakao dianalisis dengan FTIR dimana diperoleh bilangan gelombang yang menunjukkan adanya gugus fungsi karboksilat (1,5 mmol/g) dan fenol (0,75 mmol/g) (Yong et al., 2018) yang dalam aplikasinya dapat membuktikan bahwa *biochar* kulit buah kakao dapat digunakan sebagai alternatif pengolahan limbah cair ataupun air yang terkontaminasi logam Pb²⁺ karena *biochar* tersebut mampu mengikat logam Pb²⁺ melalui interaksi antara logam Pb²⁺ dengan gugus karboksilat ataupun fenol dengan kapasitas maksimum 69,9 mg/g pada pH 5 dengan waktu kontak 210 menit.

Sebuah *review* jurnal yang dituliskan oleh Yi et al. (2020) mengatakan bahwa jurnal penelitian yang diterbitkan dari tahun 2011 hingga juni 2019 tentang penggunaan *biochar* sebagai adsorben logam berat dari perairan ataupun sebagai treatment limbah cair sebelum dibuang ke perairan, memiliki kekurangan yaitu adanya kesulitan untuk memisahkan bubuk *biochar* dari media yang dilakukan treatment. Hal ini bisa menyebabkan polusi sekunder bagi lingkungan. Adapun teknik pemisahan *biochar* dari media adalah dengan melakukan sentrifugasi ataupun filtrasi, yang dapat membatasi aplikasi *biochar* dalam skala besar.

Untuk mengatasi hal ini, ada beberapa strategi yang dapat dilakukan yaitu menggabungkan *biochar* dengan material logam magnetic karena memiliki sifat magnetik yang kuat sehingga tujuan untuk memudahkan dalam pemisahan dengan medianya dapat tercapai (Ifthikar et al., 2017). Partikel magnetik yang digunakan t (Fe₃O₄) yang bersifat ferrimagnetik dalam jumlah yang besar. i saturasi magnetisasi tinggi yaitu 92 emu/g pada suhu kamar



na dari modifikasi *biochar* menjadi komposit *biochar* magnetit
 inya setelah adsorpsi polutan dari air limbah, komposit ini dapat
 efisien dipisahkan dari media dengan menerapkan teknik

pemisahan magnetik menggunakan medan magnet eksternal (Tripathi et al., 2016). Fisli & Yusuf (2010) telah melakukan pengujian dengan menggunakan magnet permanen (bentuk batangan). Setelah batangan magnet ditempelkan disamping wadah maka partikel adsorben dalam wadah akan terkumpul ke arah magnet dan air yang ditinggalkan partikel adsorben menjadi jernih.

Sintesis komposit ini dapat dilakukan dengan beberapa cara diantaranya kopresipitasi kimia, sintesis sol-gel dan dekomposisi termal. Menurut Koo et al. (2019), diantara ketiga metode preparasi nanopartikel magnetit tersebut, kopresipitasi kimia adalah metode yang paling efektif, murah dan sederhana, tetapi kekurangannya adalah partikel yang diperoleh cenderung menggumpal sehingga dapat mengurangi luas permukaannya yg dapat menghambat magnetisme dan dispersibilitasnya.

1.1.2 Adsorpsi Ion Logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh Komposit *Biochar* Magnetit dari Limbah Cair Laboratorium Kimia

Limbah B3 (bahan berbahaya dan beracun) umumnya dihasilkan oleh industri-industri besar. Namun, seiring dengan kemajuan ilmu pengetahuan, laboratorium juga menjadi sumber signifikan limbah B3, terutama dalam bentuk limbah cair. Limbah cair ini berasal dari kegiatan praktikum maupun penelitian di laboratorium. Meskipun volume limbah cair laboratorium lebih kecil dibandingkan dengan limbah industri, kandungan bahan pencemarnya sangat beragam dan dapat mencakup zat-zat yang sangat berbahaya. Beberapa zat berbahaya dalam limbah cair laboratorium antara lain logam berat seperti timbal (Pb), besi (Fe), kromium (Cr), dan merkuri (Hg). Selain itu, limbah tersebut juga dapat mengandung total zat padat terlarut (TDS), amonia (NH_3), nitrit (NO_2), serta memiliki tingkat keasaman (pH) yang berpotensi mencemari lingkungan. (Saengchut et al., 2024)

Ion logam berat merupakan kontaminan yang sangat beracun karena sifatnya yang tidak dapat terdegradasi secara biologis. Selain itu, ion-ion tersebut memiliki sifat karsinogenik yang inheren. Kondisi yang memprihatinkan adalah keberadaan ion logam berat dalam sistem perairan sering kali terdeteksi pada konsentrasi yang melebihi ambang batas yang diperbolehkan, sehingga dapat menimbulkan berbagai dampak negatif terhadap kesehatan manusia (Srivastava et al., 2011). Salah satu contoh logam berat yang terdapat dalam limbah laboratorium adalah ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} yang juga akan menjadi fokus pembahasan pada topik ini.

Kadmium merupakan unsur non-esensial yang bersifat sangat toksik, dan penggunaannya dalam kehidupan sehari-hari relatif terbatas. Unsur ini umumnya berada dalam bilangan oksidasi +2 (Meena et al., 2005). Paparan kadmium diketahui



ampak merugikan terhadap kesehatan, seperti penyakit itai-itai, gangguan fungsi ginjal, sifat karsinogenik pada manusia, dan (Ghosh et al., 2008). Batas aman kandungan kadmium dalam air yang ditetapkan Organisasi Kesehatan Dunia (WHO) adalah 0,003 mg/L, sementara Lingkungan Amerika Serikat (EPA) menetapkan ambang batas kadmium dalam air (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011).

Kromium dalam sampel air umumnya ditemukan dalam dua bentuk spesies oksidasi, yaitu Cr^{3+} (trivalen) dan Cr^{6+} (heksavalen). Di antara keduanya, Cr^{6+} diketahui memiliki tingkat toksisitas yang sangat tinggi dan bersifat karsinogenik terhadap manusia, dimana spesies Cr^{3+} juga sangat mudah untuk teroksidasi menjadi Cr^{6+} (Shi et al., 2018). Dampak kesehatan akibat paparan kromium mencakup kanker saluran pencernaan, sakit kepala, gangguan gastrointestinal seperti diare, mual, dan muntah, serta risiko tumor paru-paru dan perdarahan internal. Badan Perlindungan Lingkungan Amerika Serikat (EPA) menetapkan batas aman Cr^{6+} dalam air minum sebesar 0,1 mg/L. Sedangkan Organisasi Kesehatan Dunia (WHO) dan Organisasi Pangan dan Pertanian (FAO) menetapkan batas maksimum Cr^{3+} dalam air minum adalah kurang dari 5 mg/L (Nameni et al., 2008).

Kajian-kajian ilmiah terkini menunjukkan peningkatan fokus terhadap berbagai metode spesifik dalam upaya eliminasi ion logam berat dari air limbah, meliputi teknik elektrokoagulasi (EC), adsorpsi dengan menggunakan adsorben sintesis maupun alami, pemanfaatan medan magnet, proses oksidasi lanjutan, serta teknologi berbasis membran. Setiap pendekatan tersebut telah dianalisis berdasarkan keunggulan dan keterbatasannya dalam konteks pengolahan air limbah, khususnya terkait efisiensi penghilangan kontaminan logam berat (Qasem et al., 2021).

Berdasarkan pembahasan pada sub bab 1.1, dikatakan bahwa metode adsorpsi merupakan metode yang paling murah dan mudah dilakukan dengan menggunakan *biochar* dari berbagai jenis biomassa. Pada penelitian ini digunakan *biochar* dari biomassa kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) yang dikombinasikan dengan magnetit (Fe_3O_4) untuk memudahkan dalam pemisahan adsorben dari limbah cair laboratorium.

Adsorpsi adalah fenomena terakumulasinya gas atau zat cair pada permukaan zat padat. Proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai proses molekul-molekul material yang menempel pada permukaan zat lain karena ketidakseimbangan gaya pada permukaan. Pada adsorpsi, interaksi antara zat hanya terjadi pada permukaan adsorben. Molekul yang terikat pada bagian antarmuka disebut adsorbat, sedangkan permukaan yang mengadsorpsi molekul-molekul adsorbat disebut adsorben. Ada dua metode adsorpsi yaitu adsorpsi secara fisika (*physiosorption*) dan adsorpsi secara kimia (*chemisorption*) (Anggriani et al., 2021). Penjelasan dari masing-masing jenis adsorpsi diberikan berikut ini.

1. Adsorpsi fisik. Adsorpsi fisik disebabkan oleh gaya tarik Van der Waal's yang lemah antar molekul. Molekul yang teradsorpsi bergerak bebas di sekitar permukaan adsorben. Adsorpsi fisik ini biasanya dapat berlangsung secara bolak-balik.



Adsorpsi kimiawi disebabkan oleh gaya tarik yang lebih besar. Adsorpsi membentuk lapisan di atas permukaan adsorben berupa monolayer yang tidak bebas bergerak dari permukaan satu ke permukaan lainnya. Adsorpsi kimiawi jarang yang bersifat bolak-balik.

Terdapat faktor-faktor yang mempengaruhi berjalannya proses adsorpsi, yaitu pH, konsentrasi adsorbat, dan temperatur (Ariyanto et al.,

1. Pengaruh waktu kontak. Waktu kontak diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Pengadukan juga perlu dilakukan dan memengaruhi waktu, dengan tujuan untuk meningkatkan difusi adsorbat melalui adsorben, sehingga mempercepat adsorpsi.
2. Pengaruh pH. Pengaruh pH pada adsorpsi terjadi secara kompleks, untuk asam-asam organik, adsorpsi akan meningkat bila pH diturunkan yaitu dengan penambahan asam-asam mineral.
3. Pengaruh konsentrasi adsorbat. Kemampuan adsorben untuk megadopsi berbeda untuk masing-masing senyawa. Adsorpsi akan meningkat seiring kenaikan konsentrasi adsorbat. Adsorpsi akan berhenti jika kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi adsorben yang tersisa dalam larutan terpenuhi.

Model isoterm adsorpsi dimanfaatkan untuk menjelaskan interaksi antara adsorben dan adsorbat, serta untuk mengetahui mekanisme yang terjadi selama proses adsorpsi. Model ini juga memberikan gambaran mengenai kapasitas adsorpsi dan karakteristik permukaan material. Model Langmuir dan Freundlich merupakan dua model yang paling sering digunakan untuk menjelaskan proses adsorpsi ion logam berat pada adsorben dengan biaya rendah (Chakraborty et al., 2022).

1. Isoterm adsorpsi Langmuir. Isoterm Langmuir pertama kali dikembangkan untuk proses penyerapan gas pada permukaan padatan. Isoterm Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap bahwa hanya sebuah adsorpsi tunggal yang terjadi. Adsorpsi tersebut disebut adsorpsi terlokalisasi, artinya molekul-molekul zat hanya dapat diserap pada tempat-tempat tertentu dan panas adsorpsi tidak bergantung pada permukaan yang tertutup oleh adsorben. Isoterm adsorpsi Langmuir digunakan untuk menggambarkan adsorpsi kimia.

Persamaan Langmuir menggunakan pendekatan kinetika, yaitu proses kesetimbangan terjadi pada saat kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi. Asumsi yang digunakan adalah :

- a. adsorpsi maksimum terjadi saat terbentuk lapisan tunggal yang menyeluruh.
- b. energi adsorpsi adalah konstan dan tidak tergantung pada sifat permukaan.
- c. adsorpsi terjadi tanpa disertai interaksi antar molekul-molekul adsorbat.
- d. adsorbat teradsorpsi pada lokasi tertentu sehingga tidak dapat bergerak pada permukaan padatan dan bersifat irreversible.

Persamaan Isoterm adsorpsi Langmuir dituliskan pada persamaan (1) (Day & Underwood, 2002)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$



onsentrasi kesetimbangan (mg/L)

h zat yang diadsorpsi per gram adsorben (mg/g)

anta Langmuir yang berturut-turut menyatakan

itas adsorpsi dan energi adsorpsi

Freundlich. Isoterm Freundlich merupakan Isoterm yang paling dan dapat mencirikan proses adsorpsi dengan lebih baik.

Isoterm Freundlich menggambarkan hubungan antara sejumlah komponen yang teradsorpsi per unit adsorben dan konsentrasi komponen tersebut pada kesetimbangan. Persamaan adsorpsi Freundlich diturunkan secara empirik dan berlaku untuk gas yang bertekanan rendah. Isoterm adsorpsi terjadi pada beberapa lapis dan ikatannya tidak kuat (Fatimah et al., 2021). Persamaan Freundlich merupakan persamaan empiris dengan menggunakan pendekatan penjerapan secara fisis. Proses penjerapan pada adsorben terjadi dengan tingkat energi yang berbeda. Menurut Yustinah et al. (2019) menyatakan bahwa asumsi yang digunakan dalam persamaan Freundlich adalah :

- setelah molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan padatan tidak ada asosiasi dan disosiasi
- mekanisme adsorpsi terjadi secara fisis, bukan adsorpsi kimia.
- permukaan padat bersifat heterogen.

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dituliskan pada persamaan (2) (Day & Underwood, 2002)

$$\log \log \frac{x}{m} = \log \log k + \left[\frac{1}{n} \right] \log \log C \quad (2)$$

Keterangan:

- x = jumlah zat terlarut yang diadsorpsi
 m = massa adsorben yang digunakan (gram)
 C = konsentrasi kesetimbangan larutan
 k dan n = konstanta yang menggabungkan seluruh faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi seperti kapasitas dan intensitas adsorpsi

Kinetika menggambarkan kecepatan atau laju terjadinya suatu reaksi. Dalam konteks adsorpsi, kinetika menunjukkan proses penyerapan suatu zat oleh adsorben seiring berjalannya waktu (Ahmed Jasim & Mohammed Abbas, 2019). Faktor-faktor yang memengaruhi kinetika adsorpsi meliputi luas permukaan adsorben, jenis pelarut, ukuran partikel, suhu, tipe gugus fungsi, serta konsentrasi. Gugus fungsi pada adsorben yang memiliki kemampuan ikatan tinggi dapat mempercepat keseluruhan laju reaksi (Madan et al., 2019).

Orde reaksi menyatakan kebergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi suatu zat yang bereaksi. Orde reaksi ditentukan secara eksperimen dan tidak berhubungan dengan stoikiometri reaksi, namun diatur oleh mekanisme reaksi yaitu dari jumlah spesies yang bertumbukan selama reaksi terjadi (Chakraborty et al., 2022). Persamaan (3) merupakan persamaan orde satu semu.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$



adalah tetapan laju adsorpsi pada orde satu semu, q_t molekul target yang diadsorpsi (mg/g) pada waktu t (menit) dan q_e jumlah molekul target (mg/g) yang diadsorpsi pada kesetimbangan

kesetimbangan. Integrasi persamaan untuk kondisi batas $t = 0$ hingga $t = t$ dan $q_t = 0$, hingga $q_t = q_t$, maka menghasilkan persamaan (4).

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (4)$$

dimana persamaan (4) merupakan laju orde satu semu. Persamaan (4) dapat ditulis seperti pada persamaan (5).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (5)$$

Selain itu, persamaan orde dua semu dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan (6).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Notasi k_2 (g/mg.min) adalah tetapan laju adsorpsi pada orde dua semu. Persamaan (6) kemudian diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal, menghasilkan persamaan (7).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} k_2 t \quad (7)$$

Berikut adalah beberapa referensi penelitian yang telah menggunakan sejenis *biochar* yang telah dimodifikasi dengan penambahan partikel magnetik untuk meningkatkan kinerja dari adsorben yang dibuat.

1. Penggunaan biomassa kayu konifera yang dimodifikasi dengan penambahan magnetit terbukti dapat digunakan untuk menghilangkan logam Cr^{3+} . Sebanyak 0,5 gram adsorben yang digunakan dengan waktu kontak optimum adalah 300 detik dengan jumlah ion logam yang diadsorpsi sebesar 150 mg/g (Frolova & Kharytonov, 2019).
2. Adsorben yang dibuat dari Douglas fir dimodifikasi dengan nanopartikel magnetit dengan metode kopresipitasi. Adsorben ini digunakan untuk adsorpsi logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} , diperoleh keadaan optimumnya adalah pH optimum 5, dosis adsorben 2 gram pada suhu 45°C . Kapasitas adsorpsinya adalah 40 mg/g untuk logam Pb^{2+} dan 16 mg/g untuk logam Cd^{2+} dengan isothermal adsorpsi masing-masing adalah model Langmuir dan Freundlich (Karunanayake et al., 2017).
3. Adsorben yang dibuat dari *biochar* tulang unta kemudian disintesis menjadi nanokomposit magnetit untuk mengadsorpsi logam Pb^{2+} , Cd^{2+} dan Co^{2+} .



i optimum dosis adsorben adalah 0,15 gram, pH optimum adalah 5,69, 8,30 dan 8,25. Untuk waktu optimum diperoleh waktu adalah yang paling optimum dengan model isotherm adsorpsi i Langmuir. Kapasitas adsorpsi berturut-turut adalah 315 mg/g, 71,7 mg/g (Alqadami et al., 2018).

bah pertanian seperti kulit hazelnut, batang dan kulit jagung, n lain-lain sebagai sumber *biochar*. Adsorben kemudian

digabungkan dengan nanopartikel magnetit untuk menghilangkan logam Co^{2+} , Cd^{2+} , dan Zn^{2+} . Waktu kontak optimum adalah 240 menit dengan pH optimum adalah 5 dengan dosis 5 g/dm^3 . Isoterm adsorpsi yang terjadi adalah model isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi untuk logam Co^{2+} , Cd^{2+} dan Zn^{2+} berturut-turut adalah $28,55 \text{ mg/g}$, $37,64 \text{ mg/g}$, $35,40 \text{ mg/g}$. Proses desorpsi menggunakan HNO_3 $0,1 \text{ M}$ dapat menghilangkan hingga $97,09\%$ logam dari adsorben sehingga adsorben dapat digunakan kembali (Kołodzyńska et al., 2017).

5. *Floatable magnetic iron/biochar* (FMIB) *beads* dapat digunakan secara efektif untuk menyerap logam Cr^{3+} hingga $18,24 \text{ mg/g}$. Adsorben ini dapat digunakan secara efektif pada pH 4 dan dosis $0,75 \text{ gram}$ dengan waktu kontak optimum adalah 90 menit. Isoterm adsorpsi yang terjadi adalah model isoterm Langmuir (Qiao et al., 2020).

Suatu adsorben jika digunakan terus menerus akan mencapai titik jenuh dimana adsorben tidak akan mampu menyerap ion logam lagi karena permukaan adsorben telah tertutupi dengan ion logam. Untuk dapat digunakan kembali, adsorben dapat diregenerasi dengan proses desorpsi. Desorpsi merupakan proses pelepasan ion-ion atau molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif suatu adsorben (Annisah et al., 2020).

Regenerasi dapat dilakukan dengan proses desorpsi ion-ion logam berat yang telah terkumpul pada pori-pori adsorben sehingga adsorbennya dapat digunakan kembali. Proses desorpsi ini dapat dilakukan dengan merendam adsorben yang telah digunakan dengan larutan agen pendesorpsi, seperti larutan asam ataupun senyawa kompleks (Hanifah et al., 2024). Studi mengenai regenerasi dan proses desorpsi material dalam hal ini adalah komposit *biochar* magnetit yang menggunakan *biochar* setelah dijenuhkan dengan ion logam berat sangat penting untuk pengaplikasian yang lebih komersil.

Efisiensi desorpsi suatu adsorben dapat dirumuskan sebagai berikut (Jain et al., 2018).

$$\% \text{ Efisiensi Desorpsi} = \frac{\text{Jumlah ion logam yang didesorpsi}}{\text{Jumlah ion logam yang diadsorpsi}} \times 100 \quad (8)$$

Studi sebelumnya banyak membahas mengenai penggunaan asam dan basa sebagai agen pendesorpsi, tetapi agen pendesorpsi yang paling baik adalah asam karena lebih kecil kemungkinan terjadinya pengendapan pada permukaan adsorben yang dapat menyumbat pori. Dalam banyak penelitian HNO_3 disimpulkan lebih baik



penggunaan HCl dapat membentuk lebih banyak endapan dan dapat menyebabkan re-adsorpsi logam pada *biochar* setelah proses penggunaan asam sebagai agen pendesorpsi memiliki siklus yang adsorben tidak lagi dapat digunakan karena pada saat proses desorpsi bereaksi dengan struktur mineral *biochar* yang dapat merusak adsorben (Alfarida et al., 2022a; Kołodzyńska et al., 2017; Santhosh et al., 2020).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian yang telah dijelaskan sebelumnya, maka yang menjadi rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana hasil karakterisasi komposit *biochar* magnetit yang digabungkan dengan *biochar* dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*)?,
2. berapakah pH dan waktu kontak adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*)?,
3. bagaimana kinetika adsorpsi dari ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*)?,
4. berapa kapasitas adsorpsi dan model adsorpsi yang sesuai dengan adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*)?,
5. berapakah persen efektivitas adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*) yang diaplikasikan pada limbah cair laboratorium kimia?,
6. larutan pendesorpsi apa yang efektif diantara aquadest, HNO_3 0,1 M, dan NaOH 0,1 M yang digunakan sebagai agen pendesorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} dari komposit *biochar* magnetit, serta berapakah persen desorpsinya?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan yang ada, maka penelitian ini mempunyai tujuan, antara lain:

1. mengkaji karakteristik fisik dan kimia dari komposit *biochar* magnetit yang disintesis menggunakan *biochar* dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao L.*).
2. menentukan pH optimum dan waktu kontak terbaik untuk proses adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit.
3. menganalisis kinetika adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} pada komposit *biochar* magnetit guna memahami mekanisme adsorpsinya.
4. menentukan kapasitas maksimum adsorpsi dan model isoterm adsorpsi yang paling sesuai untuk menggambarkan perilaku adsorpsi ion Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit tersebut.
5. mengevaluasi efektivitas adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit saat diaplikasikan pada sampel limbah cair laboratorium kimia.
6. mengidentifikasi larutan pendesorpsi yang paling efektif di antara aquadest, HNO_3 0,1 M, dan NaOH 0,1 M, serta menentukan persen desorpsi ion Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit.



an

kan dapat memberikan manfaat, antara lain:

getahuan tentang pemanfaatan kulit buah kakao (*Theobroma*)
i adsorben serta sebagai solusi untuk mengurangi limbah kulit

2. memperoleh adsorben yaitu komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.),
3. memberikan informasi tentang potensi komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) sebagai adsorben yang murah, mudah diperoleh dan memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} pada limbah cair laboratorium kimia,
4. menambah informasi bagi masyarakat, pemerintah serta kalangan industri dalam pengolahan limbah cair yang mengandung logam berat, dengan mengaplikasikan komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) pada limbah cair industri laboratorium kimia yang aman dibuang ke lingkungan.

1.5 Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini adalah:

1. Komposit *biochar* magnetit yang disintesis dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) memiliki karakteristik morfologi, struktur kristal, dan sifat magnetik tertentu yang dapat teridentifikasi melalui analisis karakterisasi seperti SEM, XRD, FTIR, dan VSM.
2. Proses adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit berlangsung pada pH dan waktu kontak optimum.
3. Proses adsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} oleh komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao mengikuti model kinetika tertentu, yang dapat dianalisis menggunakan model *pseudo-order* (*pseudo-first-order* atau *pseudo-second-order*).
4. Komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao memiliki kapasitas adsorpsi tertentu terhadap ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} , dan proses adsorpsinya sesuai dengan salah satu model isoterm adsorpsi seperti Langmuir atau Freundlich.
5. Komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao mampu mengadsorpsi ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} secara efektif saat diaplikasikan pada limbah cair laboratorium kimia, dengan persentase efektivitas tertentu.
6. Salah satu dari larutan pendesorpsi yaitu aquadest, HNO_3 0,1 M, atau NaOH 0,1 M menunjukkan efektivitas lebih tinggi dalam melepaskan ion Cd^{2+} dan Cr^{3+} dari komposit *biochar* magnetit, dengan nilai persen desorpsi yang dapat diukur secara kuantitatif.

1.6 Kerangka Pikir



di laboratorium kimia di sekitar kota Makassar menghasilkan seperti ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} . Meskipun setiap laboratorium memiliki pengolahan limbah masing-masing, laboratorium tersebut biasanya melibatkan jasa pihak ketiga sebagai pengelola limbah. Sehingga alternatif yang lebih aman dan efisien masih mungkin dicari dalam pengelolaan limbah

Salah satu alternatif yang diusulkan adalah metode adsorpsi yang merupakan metode paling mudah dan murah dari semua metode yang pernah diteliti. Berbagai bahan adsorpsi telah banyak diteliti dan dikembangkan (Lin et al., 2020; M. Zhang et al., 2020), tetapi yang menjadi primadona adalah penggunaan biomassa yaitu limbah hasil perkebunan maupun pertanian (Alalwan et al., 2020; Anastopoulos et al., 2019) karena biaya yang murah dan mudah ditemukan. Selain itu keberadaan biomassa yang melimpah di alam. Salah satu limbah yang belum dimanfaatkan adalah limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.), dimana setiap tahun limbah yang dihasilkan mencapai 70 – 75 % dari total panen kakao.

Limbah kulit buah kakao mengandung selulosa, hemiselulosa dan lignin hingga lebih dari 90% (Mendoza-Meneses et al., 2021) sehingga merupakan material yang sangat potensial untuk diubah menjadi *biochar*. Preparasi kulit buah kakao sebelum digunakan adalah dengan mengubah kulit buah kakao menjadi *biochar*. Hal ini dilakukan karena sudah banyak penelitian sebelumnya yang menyebutkan bahwa *biochar* sangat efektif digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair karena karakteristiknya yang berpori dengan permukaan yang diselubungi gugus fungsi yang dapat mengikat logam berat (Frolova & Kharytonov, 2019; Qiao et al., 2020).

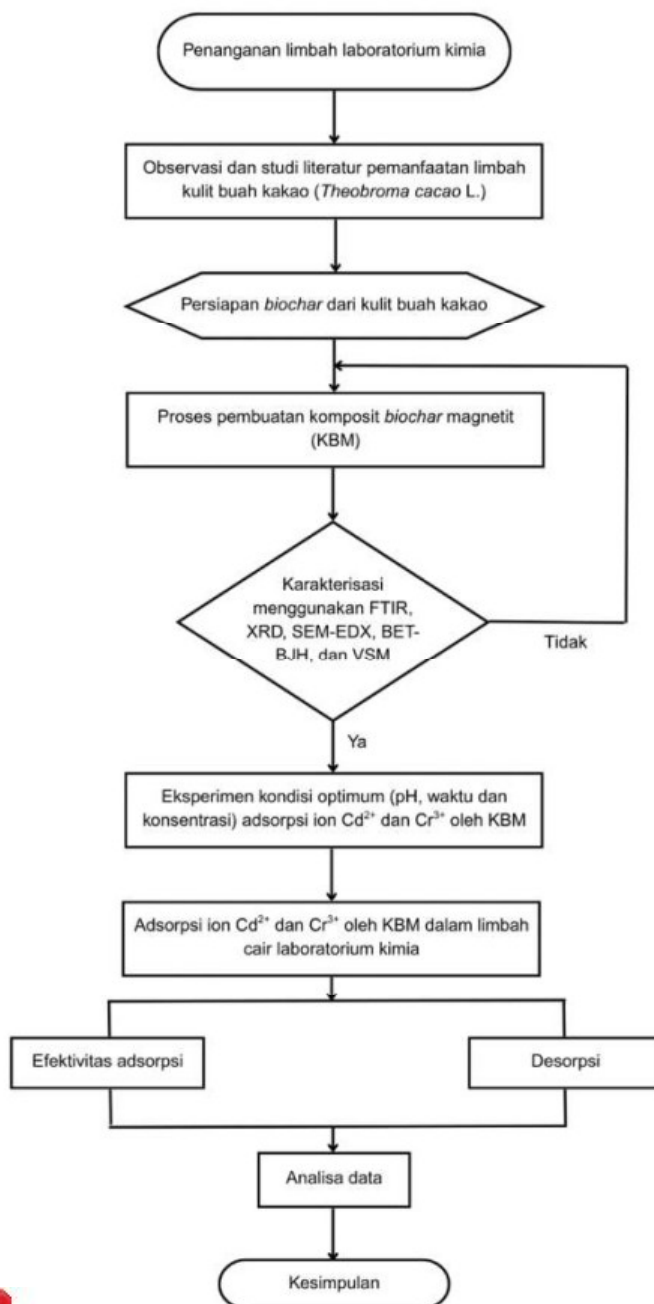
Kelemahan dari *biochar* ini adalah pemisahannya dengan limbah cair setelah proses adsorpsi memerlukan metode seperti sentrifugasi ataupun filtrasi yang tidak efektif dan efisien dalam aplikasinya jika digunakan dalam skala besar. Hal ini karena *biochar* dapat menyebabkan polusi sekunder jika dalam aplikasinya terjadi proses desorpsi.

Oleh karena itu, salah satu pengembangan yang dikembangkan adalah menggabungkan *biochar* dengan partikel magnetit (Fe_3O_4) yang selanjutnya disebut komposit *biochar* magnetit sebagai strategi untuk memudahkan pemisahan adsorben setelah proses adsorpsi. Pemilihan partikel magnetit dengan mempertimbangkan sifat superparamagnetik dari material tersebut, yang bisa dikendalikan dengan medan magnet eksternal.

Komposit *biochar* magnetit (Fe_3O_4) disintesis menggunakan campuran larutan garam-garam Fe^{2+} dan Fe^{3+} dengan *biochar* kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) yang telah dibuat sebelumnya. Material yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan instrumen seperti FTIR, SEM-EDX, XRD dan VSM. Jika hasil karakterisasinya telah sesuai dengan yang diharapkan, maka komposit kemudian dilakukan optimasi untuk menentukan keadaan terbaik untuk melakukan proses adsorpsi. Optimasi ini dilakukan pada larutan murni ion logam Cd^{2+} dan Cr^{3+} dengan memvariasikan keadaan pH dan waktu kontak. Kemudian dilakukan variasi



lihat kapasitas adsorpsi dan isoterm adsorpsinya pada masing-masing kadar logam dalam larutan baik sebelum dan setelah menggunakan instrumen AAS. Hasil optimasi yang diperoleh pada air limbah yang telah dikumpulkan dari laboratorium Makassar. Skema kerangka pikir penelitian dilihat pada **gambar**



mbar 1.3. Diagram kerangka pikir penelitian

1.6 Daftar Pustaka

- Ahmaruzzaman, M., & Gupta, V. K. (2011). Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(24), 13589–13613.
<https://doi.org/10.1021/ie201477c>
- Ahmed Jasim, M., & Mohammed Abbas, A. (2019). Adsorption of Malachite Green Dye by Bio- micro-adsorbent from Aqueous Solution at Different Temperatures. *Journal of Physics: Conference Series*, 1294(5), 052015.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1294/5/052015>
- Alalwan, H. A., Kadhom, M. A., & Alminshid, A. H. (2020). Removal of Heavy Metals From Wastewater Using Agricultural Byproducts. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 69(2), 99–112.
<https://doi.org/10.2166/aqua.2020.133>
- Alqadami, A. A., Khan, M. A., Otero, M., Siddiqui, M. R., Jeon, B. H., & Batoo, K. M. (2018). A Magnetic Nanocomposite Produced from Camel Bones for An Efficient Adsorption of Toxic Metals from Water. *Journal of Cleaner Production*, 178, 293–304. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.023>
- Alsawy, T., Rashad, E., El-Qelish, M., & Mohammed, R. H. (2022). A Comprehensive Review On The Chemical Regeneration of Biochar Adsorbent For Sustainable Wastewater Treatment. In *npj Clean Water* (Vol. 5, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00172-3>
- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Hosseini-Bandegharai, A., Giannakoudakis, D. A., Robalds, A., Usman, M., Escudero, L. B., Zhou, Y., Colmenares, J. C., Núñez-Delgado, A., & Lima, É. C. (2019). Agricultural Biomass/Waste As Adsorbents For Toxic Metal Decontamination of Aqueous Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>
- Anggriani, U. M., Hasan, A., & Purnamasari, I. (2021). Kinetika Adsorpsi Karbon Aktif Dalam Penurunan Konsentrasi Logam Tembaga (Cu) Dan Timbal (Pb). *Jurnal Kinetika*, 12(02), 29–37.
<https://jurnal.polsri.ac.id/index.php/kimia/index>
- Annisah, A., Subhan, M., Raya, J., Km, P.-P., & Ogan Ilir, I. (2020). Efektivitas Regenerasi Bentonit dan Zeolit Bekas Untuk Menyerap Logam Mangan dan Besi Dalam Limbah Cair Laboratorium. In *Jurnal Teknik*, 26(1).
- Arivanto, E., Lestari, D. D., & Kharismadewi, D. (2021). Analisa Kemampuan Dan orpsi Karbon Aktif Dari Cangkang Ketapang Terhadap Zat Oranye. *Jurnal Dinamika Penelitian Industri*, 32(2), 166–178.
neliti.com/media/publications/455666-none-0e58b49f.pdf
- statistik. (2023). Statistik Kakao Indonesia 2022. ps.go.id/id/publication/2023/11/30/ef4419ba62e6ec7d449021a/kakao-indonesia-2022.html



- Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., & Susan, A. B. H. (2022). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), 342–379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>
- Chen, D., Cen, K., Zhuang, X., Gan, Z., Zhou, J., Zhang, Y., & Zhang, H. (2022). Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. *Combustion and Flame*, 242, 112142. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>
- Day, R. A., & Underwood, A. L. (2002). Analisis Kimia Kuantitatif (H. Wibi & L. Simarmata, Eds.; Keenam). Erlangga.
- Dewi, S. H., & Ridwan, D. (2012). Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Fe₃O₄ Magnetik Untuk Adsorpsi Kromium Heksavalen. *Jurnal Sains Materi Indonesia Indonesian Journal of Materials Science*, 13(2), 136–140. <https://doi.org/10.17146/jsmi.2012.13.2.4719>
- Fatimah, Effendi, S. R. E., & Sofith, C. D. (2021). Pengaruh Ukuran Partikel Zeolit Alam yang Diaktivasi dan Diimpregnasi HCl dan Mg²⁺ pada Penjerapan Ion Fosfat. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 10(1), 13–18. <https://doi.org/10.32734/jtk.v10i1.4010>
- Fisli, A., & Yusuf, S. (2010). Sintesis Nanokomposit Magnetik Berbasis Bahan Alam untuk Adsorben Thorium. *Indonesian Journal of Materials Science*, 11(2), 1–6. <https://media.neliti.com/media/publications/128730-ID-none.pdf>
- Frolova, L., & Kharytonov, M. (2019). Synthesis of Magnetic Biochar for Efficient Removal of Cr(III) Cations from the Aqueous Medium. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/2187132>
- Goswami, L., Kushwaha, A., Kafle, S. R., & Kim, B. S. (2022). Surface Modification of Biochar for Dye Removal from Wastewater. In *Catalysts*, 12(8) MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal12080817>
- Han, Z., Sani, B., Mroziak, W., Obst, M., Beckingham, B., Karapanagioti, H. K., & Werner, D. (2015). Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water Research*, 70, 394–403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.016>
- Hanifah, T. A., Anita, S., Itnawita, Kartika, G. F. & Romauli. (2024). Biosorben Arang Putih (*Anthocephalus cadamba* Miq.) Untuk Menjerap Ion Kromium (II) Dalam Air. *Jurnal Senpling Multidisiplin Indonesia*, 0.52364/senpling.v2i2.20



- Ifthikar, J., Wang, T., Khan, A., Jawad, A., Sun, T., Jiao, X., Chen, Z., Wang, J., Wang, Q., Wang, H., & Jawad, A. (2017). Highly Efficient Lead Distribution by Magnetic Sewage Sludge Biochar: Sorption Mechanisms and Bench Applications. *Bioresource Technology*, 238, 399–406.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.133>
- Jagadeesh, N., & Sundaram, B. (2023). Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 9, 100226.
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100226>
- Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V. K., & Sillanpää, M. (2018). Development of Iron Oxide/Activated Carbon Nanoparticle Composite For The Removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) Ions From Aqueous Solution. *Water Resources and Industry*, 20, 54–74.
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.10.001>
- Karunanayake, A. G., Todd, O. A., Crowley, M. L., Ricchetti, L. B., Pittman, C. U., Anderson, R., & Mlsna, T. E. (2017). Rapid Removal of Salicylic Acid, 4-Nitroaniline, Benzoic Acid and Phthalic Acid from Wastewater Using Magnetized Fast Pyrolysis Biochar from Waste Douglas fir. *Chemical Engineering Journal*, 319, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.116>
- Kołodziejńska, D., Bąk, J., Koziół, M., & Pylypchuk, L. V. (2017). Investigations of Heavy Metal Ion Sorption Using Nanocomposites of Iron-Modified Biochar. *Nanoscale Research Letters*, 12.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2201-y>
- Koo, K. N., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., & Sheng, T. Z. (2019). Preparation and Characterization of Superparamagnetic Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles: A short Review. / *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15(1), 23–31.
<https://doi.org/10.11113/mjfas.v15n2019.1224>
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380–394. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>
- Li, Y., Zhang, X., Zhang, P., Liu, X., & Han, L. (2020). Facile Fabrication of Magnetic Bio-derived Chars By Co-mixing with Fe₃O₄ Nanoparticles For Effective Pb²⁺ Adsorption: Properties and Mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 262.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121350>



Y., & Dai, W. (2020). Application of Algae For Heavy Metal A 20-year Meta-Analysis. *Ecotoxicology and Environmental*
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110089>

- Madan, S., Shaw, R., Tiwari, S., & Tiwari, S. K. (2019). Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science*, 487, 907–917.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.273>
- Maylani, A. S., Sulistyaningsih, T., & Kusumastuti, E. (2016). Preparasi Nanopartikel Fe_3O_4 (Magnetit) Serta Aplikasinya Sebagai Adsorben Ion Logam Kadmium. *Indonesian Journal of Chemical Science. J. Chem. Sci*, 5(2).
<http://journal.unnes.ac.id/sju/index.php/ijcs>
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 122(1–2), 161–170.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.024>
- Mendoza-Meneses, C. J., Feregrino-Pérez, A. A., & Gutiérrez-Antonio, C. (2021). Potential Use of Industrial Cocoa Waste in Biofuel Production. In *Journal of Chemistry*, 2021. Hindawi Limited.
<https://doi.org/10.1155/2021/3388067>
- Nameni, M., Alavi Moghadam, M. R., & Arami, M. (2008). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5(2), 161–168.
<https://doi.org/10.1007/BF03326009>
- Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99(8), 3100–3109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.070>
- Palansooriya, K. N., Yang, Y., Tsang, Y. F., Sarkar, B., Hou, D., Cao, X., Meers, E., Rinklebe, J., Kim, K.-H., & Ok, Y. S. (2020). Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(6), 549–611.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1629803>
- Pang, S. (2019). Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. *Biotechnology Advances*, 37(4), 589–597.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>
- Patra, J. M., Panda, S. S., & Dhal, N. K. (2017). Biochar As A Low-cost Adsorbent For Heavy Metal Removal: A Review. *International Journal of Research in Biochemistry*, 6(1), 1–7. <http://www.ijrbs.in>



ammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal wastewater: a comprehensive and critical review. In *npj Clean Research*, 4(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

- Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Zhao, J., Du, Z., Song, T., Chu, M., Wang, L., & Xie, W. (2020). Synthesis of Floatable Magnetic Iron/Biochar Beads For The Removal of Chromium From Aqueous Solutions. *Environmental Technology and Innovation*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100907>
- Qu, J., Meng, Q., Peng, W., Shi, J., Dong, Z., Li, Z., Hu, Q., Zhang, G., Wang, L., Ma, S., & Zhang, Y. (2023). Application of functionalized biochar for adsorption of organic pollutants from environmental media: Synthesis strategies, removal mechanisms and outlook. *Journal of Cleaner Production*, 423, 138690. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138690>
- Riyanto, C. A., & Wibowo, N. A. (2019). Karakterisasi Nanopartikel Fe₃O₄ dan Aplikasinya dalam Adsorpsi Ni(II) dan Co(II). *Jurnal Kimia Dan Kemasan*, 41(1), 26. <https://doi.org/10.24817/jkk.v41i1.4013>
- Saengchut, P., Iadtem, N., Wonglertarak, W., Kokaphan, C., Obpat, S., & Klaiklung, P. (2024). Properties of Laboratory Wastewater Having Influence Heavy Metals Treatment Efficiency by Chemical Precipitation. *Journal of Ecological Engineering*, 25(8), 72–83. <https://doi.org/10.12911/22998993/188787>
- Santhosh, C., Daneshvar, E., Tripathi, K. M., Baltrėnas, P., Kim, T. Y., Baltrėnaitė, E., & Bhatnagar, A. (2020). Synthesis and Characterization of Magnetic Biochar Adsorbents For The Removal of Cr(VI) and Acid Orange 7 Dye From Aqueous Solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32874–32887. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09275-1>
- Shi, Y., Zhang, T., Ren, H., Kruse, A., & Cui, R. (2018). Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 247, 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.107>
- Sinaga, A. B. (2021). Identifikasi Karakter Morfologi Tanaman Kakao (*Theobroma cacao* L.) di Kabupaten Langkat. Universitas Sumatera Utara.
- Srivastava, V., Weng, C. H., Singh, V. K., & Sharma, Y. C. (2011). Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solutions by Nano Alumina: Kinetic, Mass Transfer, and Equilibrium Studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 1414–1422. <https://doi.org/10.1021/je101152b>
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of Biochar For The Removal of Pollutants From Aqueous Solutions. In *Chemosphere Elsevier Ltd.*, 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>



. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on f biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *nd Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>

- Tsai, W. T., Bai, Y. C., Lin, Y. Q., Lai, Y. C., & Tsai, C. H. (2019). Porous and Adsorption Properties of Activated Carbon Prepared From Cocoa Pod Husk By Chemical Activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(1), 35–43. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00403-7>
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Gao, B. (2020). Biochar Technology In Wastewater Treatment: A Critical Review. In *Chemosphere*, Elsevier Ltd, 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>
- Yi, Y., Huang, Z., Lu, B., Xian, J., Tsang, E. P., Cheng, W., Fang, J., & Fang, Z. (2020). Magnetic biochar for environmental remediation: A review. *Bioresource Technology*, 298, 122468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122468>
- Yong, S. K., Leyom, J., Tay, C. C., & Talib, S. A. (2018). Sorption of Lead From Aqueous System Using Cocoa Pod Husk Biochar: Kinetic and Isotherm Studies. *International Journal of Engineering and Technology(UAE)*, 7(3), 241–244. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.11.16017>
- Yustinah, Hudzaifah, Aprilia, M., & Syamsudin. (2019). Keseimbangan Adsorpsi Logam Berat (Pb) Dengan Adsorben Tanah Diatomit Secara Batch. *Jurnal Konversi*, 9(1), 17–28. <https://doi.org/10.24853/konversi.9.1.12>
- Zhang, M., Yin, Q., Ji, X., Wang, F., Gao, X., & Zhao, M. (2020). High and Fast Adsorption of Cd(II) and Pb(II) Ions From Aqueous Solutions by A Waste Biomass Based Hydrogel. *Scientific Reports*, 10(1), 3285. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60160-w>



BAB II

TOPIK PENELITIAN I

SINTESIS KOMPOSIT *BIOCHAR* MAGNETIT DARI KULIT BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.)

2.1 Abstrak

Latar belakang. Peningkatan polusi logam berat secara global telah menjadi isu. Intensitas paparan logam berat dalam sistem biologis semakin meningkat. Salah satu pendekatan yang dilakukan adalah dengan adsorpsi menggunakan *biochar*. Kelemahan dari *biochar* adalah kesulitan pada saat pemisahan dengan adsorbat. Untuk mengatasi hal ini maka *biochar* dikompositkan dengan magnetit Fe_3O_4 dengan harapan magnetit dapat memberikan sifat magnetik kepada *biochar* hasil sintesis. **Tujuan.** Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi komposit *biochar* magnetit dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.). **Metode.** Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode kopresipitasi dimana kulit buah kakao di pirolisis pada suhu 500°C selama 2 jam. *Biochar* yang dihasilkan kemudian dicampurkan dengan campuran FeSO_4 dan FeCl_3 , lalu diendapkan bersama dengan penambahan NaOH . **Hasil.** Hasil karakterisasi menunjukkan struktur kristalin dengan keberadaan gugus fungsi seperti $\text{Fe}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{COO}-$, dan $-\text{OH}$. Material ini termasuk dalam kategori mesopori, dengan luas permukaan spesifik sebesar $12,33 \text{ m}^2/\text{g}$ dan diameter pori rata-rata sebesar $20,62 \text{ nm}$. Selain itu, sifat magnetiknya dikonfirmasi sebagai ferimagnetik dengan nilai magnetisasi jenuh (M_s) sebesar $14,50 \text{ emu/g}$. **Kesimpulan.** Material KBM dari limbah kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) berhasil disintesis dengan metode kopresipitasi.

Kata kunci: *Biochar*, Magnetit, Komposit, Kulit buah kakao

2.2 Pendahuluan

Peningkatan polusi logam berat secara global telah menjadi isu lingkungan yang semakin mendapat perhatian serius. Selain itu, upaya pemulihan ekosistem yang terkontaminasi logam berat kini menjadi tantangan utama dalam bidang ekologi dan kesehatan masyarakat. Dalam beberapa dekade terakhir, intensitas paparan logam berat dalam sistem biologis mengalami peningkatan signifikan, seiring dengan meluasnya penggunaannya di sektor industri, pertanian, rumah tangga, dan teknologi (He et al., 2005).

Salah satu pendekatan yang banyak digunakan dalam proses remediasi pencemaran logam berat adalah teknik adsorpsi, karena keunggulannya seperti biaya yang relatif rendah, fleksibilitas dalam pengoperasian, efisiensi yang tinggi, kesederhanaan proses, tidak menghasilkan lumpur, serta laju adsorpsi yang cepat



Adsorben yang ideal ditandai dengan luas permukaan yang fleksibel, serta keberadaan situs aktif yang mampu elektif dengan polutan target. Oleh karena itu, pengembangan adsorben terus menjadi fokus penelitian karena kapasitas pori merupakan aspek penting dalam efektivitas adsorpsi.

sebagai kandidat adsorben yang menjanjikan karena dapat berbiaya rendah, termasuk limbah biomassa, sehingga

memberikan keuntungan ekonomis (Patel, Singhania, et al., 2022). *Biochar* merupakan material kaya karbon yang diperoleh melalui proses pirolisis dalam kondisi terbatas oksigen (Katiyar et al., 2021). Proses produksinya dapat dilakukan melalui berbagai metode termokimia seperti karbonisasi hidrotermal, gasifikasi, pirolisis lambat dan cepat, torrefaksi, serta karbonisasi kilat (Patel, Katiyar, et al., 2022).

Karakteristik permukaan *biochar* sangat dipengaruhi oleh suhu pemrosesan, metode sintesis, dan jenis bahan baku yang digunakan (F. R. Oliveira et al., 2017). *Biochar* memiliki permukaan tak beraturan dengan jumlah elektron π - π yang melimpah, memungkinkan terjadinya interaksi aktif dengan molekul polar melalui situs adsorpsi yang tidak jenuh (Sajjadi et al., 2019). Selain itu, permukaan *biochar* mengandung gugus fungsional seperti hidroksil ($-\text{OH}$) dan karboksilat ($-\text{COO}^-$) yang berperan penting dalam peningkatan efisiensi adsorpsi (Patel, Katiyar, et al., 2022; Patel, Singhania, et al., 2022).

Beberapa contoh penelitian yang menggunakan *biochar* dari biomassa seperti penggunaan *biochar* dari limbah bungkil inti sawit untuk mengadsorpsi logam Cd^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} dan Pb^{2+} dimana kapasitas adsorpsinya masing-masing secara berurutan adalah 18,60, 19,92, 49,64 dan 13,69 mg/g (Maneechakr & Mongkollertlop, 2020). Selain itu terdapat juga contoh *biochar* yang dibuat dari kulit kacang mente untuk menyerap logam Cu^{2+} dan Cr^{3+} dengan nilai efisiensi adsorpsinya mencapai 91% dan 96% (Oliveira et al., 2021).

Meskipun *biochar* memiliki sejumlah keunggulan, pemisahan *biochar* berbentuk bubuk dari larutan setelah proses adsorpsi masih menjadi tantangan, disebabkan oleh ukuran partikel yang kecil dan densitas yang rendah—permasalahan yang juga ditemui pada adsorben lain seperti karbon aktif dan zeolit (Mian et al., 2023). Untuk mengatasi tantangan tersebut, telah dikembangkan pendekatan inovatif dengan penambahan partikel magnetik. Penambahan material magnetik tidak hanya mempermudah pemisahan *biochar* dari larutan, tetapi juga meningkatkan efisiensi adsorpsi berkat luas permukaan yang tinggi dan reaktivitas kimia yang besar (Kumar et al., 2023). Melalui teknik aktivasi pirolisis atau kopresipitasi kimia, material magnetik seperti Fe_3O_4 dapat dikombinasikan dengan *biochar* untuk menghasilkan *biochar* magnetik. *Biochar* magnetik telah terbukti efektif dalam proses penghilangan kontaminan dari air dan dapat dipisahkan dengan mudah menggunakan medan magnet eksternal (Li et al., 2020).

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian tentang sintesis komposit *biochar* magnetit dari kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) dibuat dengan teknik kopresipitasi partikel magnetit (Fe_3O_4) bersama *biochar* kulit buah kakao, dimana



gan teknik pirolisis pada suhu 500°C . Hasil komposit kemudian an instrument *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *X-Ray Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS), *Mercurium porosimeter* (MIP), *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) Metode *Barret-Joyner-Helenda* (BJH), dan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM).

2.3 Metode Penelitian

2.3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini telah dilaksanakan pada bulan September – November 2024. Preparasi sampel telah dilakukan di laboratorium Instrumen SMK-SMAK Makassar, laboratorium Terpadu Fakultas MIPA, serta laboratorium Analisis dan Pengolahan Bahan Galian Fakultas Teknik Universitas Hasanuddin Makassar.

2.3.2 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu: seperangkat alat gelas, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) (*Prestige-21 Shimadzu*), *Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDS) (JEOL JSM-6510LA), *X-Ray Diffraction* (XRD) (*Rigaku MiniflexII*), Adsorpsi-desorpsi N_2 , (Quantachrome TouchWin v1.22) *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) (VSM250), neraca analitik (*Shimadzu AW220*), oven (SPNISOSFD), *magnetic stirrer* (*Fisher tipe 115*), ayakan 100 mesh.

2.3.3 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.), besi(II) sulfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) p.a *Merck*, besi(III) klorida heksahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) p.a *Merck*, kalium hidroksida (KOH) *Merck*, etanol 70%, kertas saring biasa, kertas pH universal dan akuades (H_2O).

2.3.4 Prosedur Kerja

2.3.4.1 Preparasi Biochar Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.)

Pertama-tama limbah kulit buah kakao dikumpulkan dari perkebunan kakao di sekitar daerah Tana Toraja, Sulawesi Selatan. Kulit buah kakao kemudian dibersihkan dengan air mengalir kemudian dipotong-potong menjadi bagian yang lebih kecil. Potongan kulit buah kakao kemudian dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada suhu $80^\circ C$ selama 24 jam.

Serbuk kulit buah kakao selanjutnya dipirolisis pada suhu $500^\circ C$ selama 2 jam, sehingga diperoleh *biochar* kulit buah kakao. *Biochar* yang diperoleh direndam dengan larutan KOH 1 M (1:20) dan diaduk pada suhu $60^\circ C$ selama 1 jam, kemudian dicuci dengan air panas beberapa kali hingga pH menjadi netral (Wang, dkk., 2020). Residu yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu $80^\circ C$ selama 12 jam. Produk akhir kemudian dihaluskan untuk dapat digunakan selanjutnya. *Biochar* selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR (Liu et al., 2022; Pratama et al., 2018; Sahu et al., 2020).



Karakterisasi Adsorben Komposit *Biochar* Magnetit

komposit *biochar* magnetit, pertama-tama *biochar* kulit buah kakao sebanyak 50 gram lalu dicampurkan dengan akuades sebanyak 50 mL kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer*. Campuran larutan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kemudian disiapkan pada wadah terpisah. Campuran ini dibuat dengan menambahkan masing-masing 9 gram $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dalam 75 mL akuades dan 18,5 gram

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam 750 mL akuades. Larutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kemudian dituangkan sedikit demi sedikit kedalam larutan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 60–70°C. Campuran larutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kemudian dimasukkan ke dalam suspensi *biochar* tadi secara perlahan sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Proses pengadukan ini dilakukan selama 30 menit. Larutan NaOH 10 M selanjutnya ditambahkan tetes demi tetes hingga pH larutan menjadi 10, lalu didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang. Endapan yang diperoleh dipisahkan dari larutan dengan kertas saring. Endapan yang dihasilkan dicuci dengan akuades hingga pH netral lalu dibilas dengan alkohol 70%. Endapan selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C selama 24 jam (Ifthikar et al., 2017; Karunanayake et al., 2017).

Adsorben nanokomposit *biochar* magnetit yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan instrumen FTIR (*Fourier Transform Infrared*), SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray*), XRD (*X-Ray Diffraction*), BET-BJH (*Brunauer Emmett Teller- Barrett Joyner Halenda*) dan VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*).

2.4 Hasil dan Pembahasan

2.4.1 Hasil Sintesis Komposit *Biochar* Magnetit

Kulit buah kakao yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari daerah Tana Toraja, Sulawesi Selatan. Kulit buah kakao ini kemudian dipreparasi dan dipirolosis pada suhu 500°C selama 2 jam untuk menghasilkan *biochar*. *Biochar* yang diperoleh kemudian diaktivasi terlebih dahulu dengan cara merendam *biochar* dalam larutan KOH 1 M pada suhu 70°C dan diaduk selama 1 jam. Setelah itu dicuci dengan akuades hingga pH-nya netral lalu dikeringkan dalam oven.

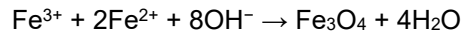


Gambar 2.1 Hasil sintesis KBM



magnetit (**Gambar 2.1**) disintesis menggunakan metode dengan menggunakan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai tambahan larutan NaOH sehingga akan membentuk endapan magnetit terbentuk dari Fe^{3+} dan Fe^{2+} yang berasal dari H_2O dan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan perbandingan mol 2:1, rasio mol Fe^{2+} (14 mmol), sehingga akan membentuk Fe_3O_4 (14 mmol).

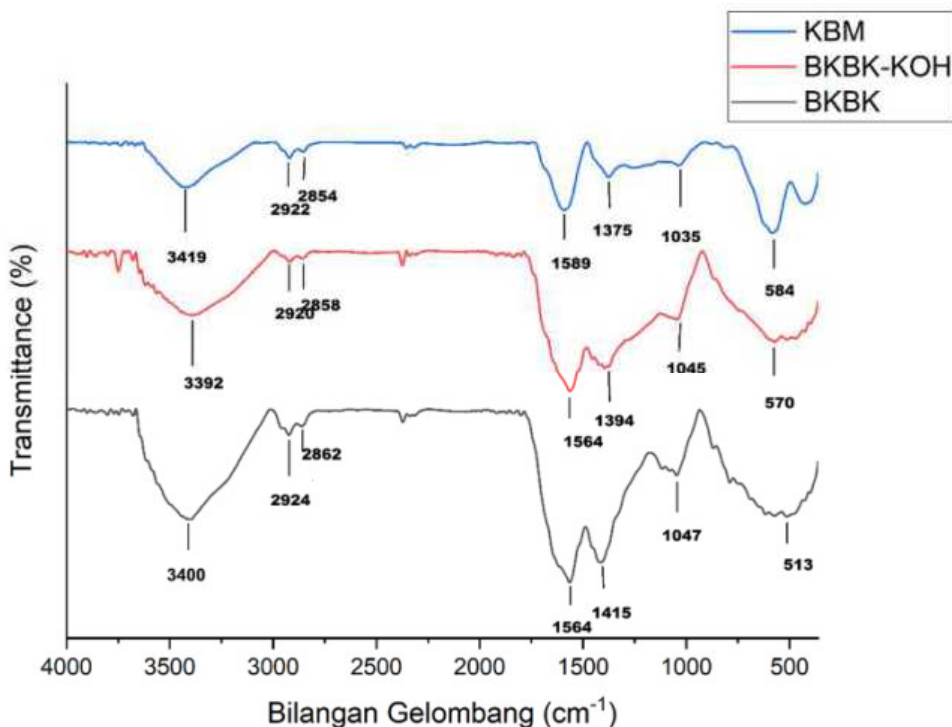
Rasio pebandingan massa *biochar* dengan magnetit yang digunakan pada penelitian ini yaitu 3:1.



2.4.2 Karakterisasi Komposit *Biochar* Magnetit

2.4.2.1 Karakterisasi Gugus Fungsi dengan FTIR

Analisis FTIR terhadap material menunjukkan keberadaan gugus-gugus fungsional yang khas, yang mencerminkan komposisi kimia dan karakteristik permukaan material. **Gambar 2.2** memperlihatkan spektrum infra merah *biochar* kulit buah kakao (BKBK), *biochar* kulit buah kakao setelah diaktivasi dengan KOH (BKBK-KOH) dan komposit *biochar* magnetit (KBM) yaitu *biochar* yang telah mengalami pemuatan partikel magnetit, dengan posisi puncak dan gugus fungsional yang teridentifikasi disajikan dalam **Tabel 2.1**.



Gambar 2.2. Spektrum FTIR *biochar* kulit buah kakao (BKBK), *biochar* kulit buah kakao setelah diaktivasi dengan KOH (BKBK-KOH) dan komposit *biochar* magnetit (KBM)



Tabel 2.1. Data bilangan gelombang dan gugus fungsi *biochar* kulit buah kakao (BKBK), *biochar* kulit buah kakao setelah diaktivasi dengan KOH (BKBK-KOH) dan komposit *biochar* magnetit (KBM)

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			Gugus fungsi	Referensi
BKBK	BKBK-KOH	KBM		
3400	3392	3419	Gugus hidroksil (-OH)	(Singh et al., 2023a)
2862, 2924	2858, 2920	2854, 2922	C-H Alifatik	(Guida et al., 2025)
1564	1564	1589	Gugus karbonil (C=O)	(Guida et al., 2025)
1415	1394	1375	C=C Aromatik	(Guida et al., 2025)
1047	1045	1035	C-O Aromatik	(Guida et al., 2025)
		584	Fe-O	(Singh et al., 2023a)

Untuk BKBK pita serapan yang melebar pada 3400 cm⁻¹ mengindikasikan adanya gugus hidroksil -OH yang berasal dari selulosa dan lignin yang mengandung gugus karboksil pada permukaannya. Hal ini diperkuat dengan adanya pita serapan yang muncul pada 1564 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus karbonil, ikatan C-O aromatik pada 1047 cm⁻¹ dan ikatan C=C aromatik pada pita serapan 1415 cm⁻¹. Pita serapan pada 2862 cm⁻¹ dan 2924 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-H alifatik.

Spektrum yang hampir sama terdapat pada spektrum FTIR BKBK-KOH, yaitu terdapat gugus karboksil karena adanya pita serapan yang menunjukkan gugus hidroksil pada 3392 cm⁻¹ yang diperjelas dengan adanya serapan pada 1564 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹ yang merupakan ikatan karbonil dan C-O aromatik. Terdapat juga pita serapan pada 2858 cm⁻¹ dan 2920 cm⁻¹ yang merupakan ikatan C-H alifatik, serta pita serapan pada 1394 cm⁻¹ dari ikatan C=C aromatik. Perbedaan yang dapat dilihat dari **Gambar 2.2** yaitu pada pita serapan gugus hidroksil memperlihatkan intensitas yang semakin kecil pada spektrum BKBK-KOH dibandingkan spektrum BKBK. Hal ini terjadi karena setelah *biochar* direndam dengan KOH maka akan melarutkan lignin yang masih terdapat pada *biochar*.

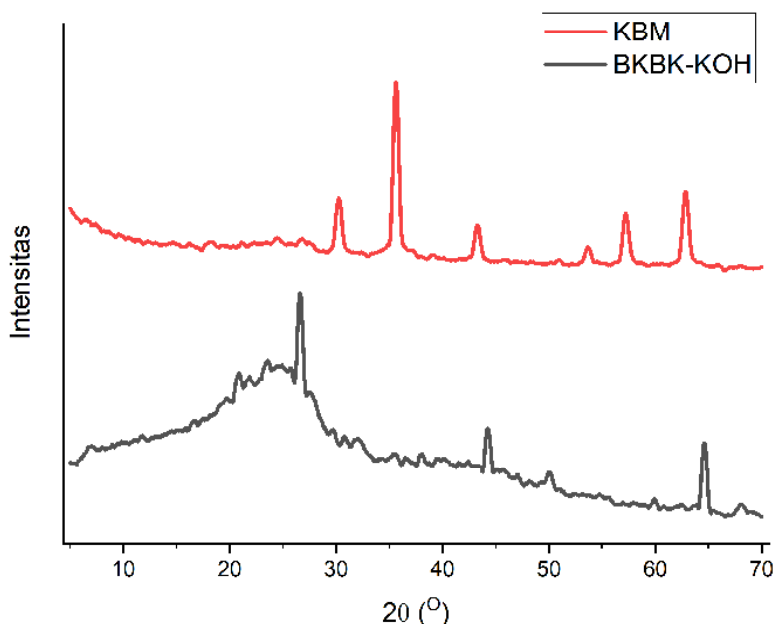
Pada spektrum FTIR KBM secara umum masih hampir sama dengan spektrum FTIR BKBK dan BKBK-KOH sesuai dengan **Tabel 2.1** tetapi terdapat perbedaan yang signifikan pada munculnya spektrum baru pada 584 cm⁻¹ yang merupakan serapan inilah yang membuktikan keberhasilan *biochar* n magnetit (Fe₃O₄).



i Biochar dan Komposit Biochar Magnetit dengan XRD

s komposit *biochar* magnetit juga dapat dibuktikan dengan XRD BKBK-KOH dibandingkan dengan KBM pada **Gambar 2.3**,

Pada proses pirolisis, BKBK dipanaskan pada suhu 500°C kemudian diaktivasi dengan KOH yang membentuk struktur kristal *biochar*, sebagaimana ditunjukkan pada pola difraksi BKBK-KOH. Pola difraksinya menampilkan puncak-puncak yang tidak teratur atau naik turun pada $2\theta = 20\text{--}40^\circ$ yang merupakan ciri khas dari material karbon yang mengalami perlakuan termal rendah (Abou Alfa et al., 2024).



Gambar 2.3. Pola difraksi sinar X pada BKBK-KOH dan KBM

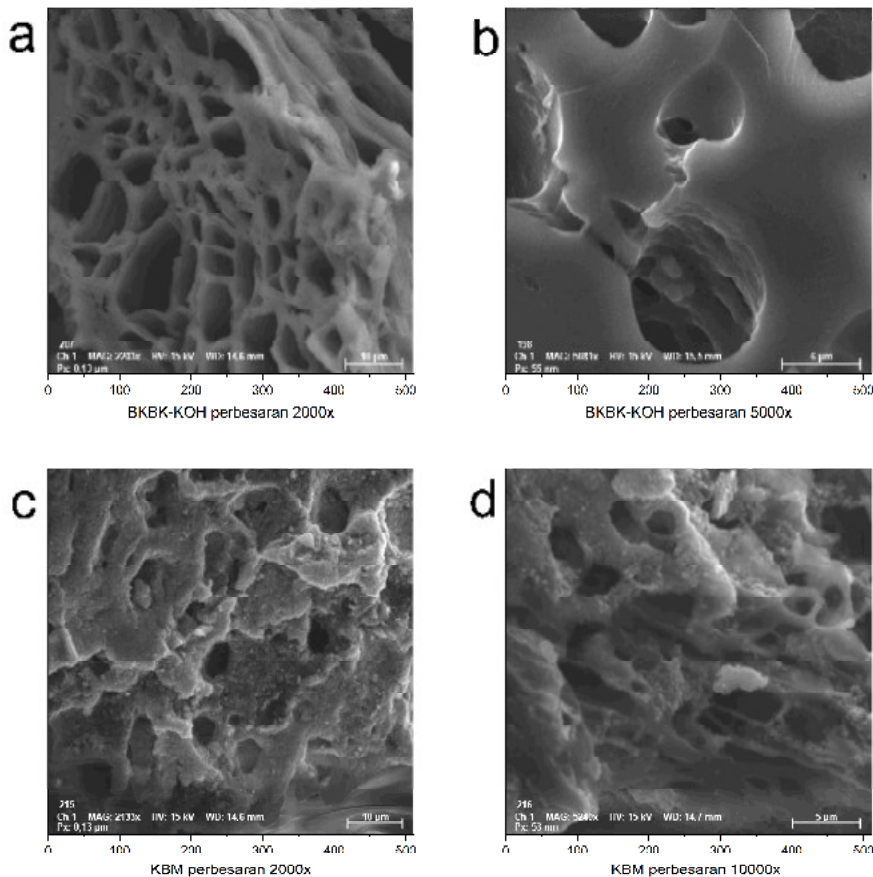
Pada pola difraksi sinar X BKBK-KOH terdapat tiga (3) peak yang tajam yaitu pada sudut 2θ 26,62°, 44,26° dan 64,60° yang secara berturut-turut merupakan kristal kuarsa (SiO_2), dan mineral-mineral seperti Al, Ba, K, Fe dan Na (Abou Alfa et al., 2024). Jika dibandingkan dengan pola difraksi sinar X pada KBM puncak yang melebar pada BKBK-KOH menghilang dan muncul beberapa puncak yang tajam pada 2θ 30,22°, 35,62°, 43,26°, 53,66°, 57,20° dan 62,84°. Puncak-puncak ini merupakan karakteristik dari kristal magnetit Fe_3O_4 . Hal ini sebagaimana tercantum dalam data JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) nomor 22-1012 dan 74-2403 (Alharbi et al., 2023). Pola difraksi sinar X dari KBM memperjelas keberhasilan dari sintesis KBM.



i KBM dengan SEM-EDX

in dari analisis SEM digunakan untuk melihat perubahan di pada permukaan KBM seperti yang diperlihatkan pada at perbedaan signifikan pada bentuk morfologi antara 2 sampel. OH memperlihatkan struktur amorf yang berpori. Sedangkan M memperlihatkan struktur amorf yang juga berpori tetapi di

sekitar pori-pori *biochar* memperlihatkan kristal-kristal putih yang melekat pada permukaan *biochar*. Kristal-kristal putih ini merupakan partikel magnetit (Fe_3O_4) yang melekat pada permukaan *biochar* (Alharbi et al., 2023).



Gambar 2.4. Pencitraan SEM pada BKBK-KOH (a) perbesaran 2k, (b) perbesaran 5k dan KBM (c) perbesaran 2k, (d) perbesaran 10k

Kandungan unsur dari sampel dapat diketahui dengan menggunakan EDX. Kandungan unsur yang terdapat di dalam sampel BKBK-KOH dan KBM ditunjukkan pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2.2. Analisis EDX BKBK-KOH dan KBM



BKBK-KOH	KBM	
	% Atom	% Atom
79,34	C	58,40
19,60	Fe	10,27
0,58	O	30,38
0,48	Ca	0,75

Analisis komparatif terhadap komposisi unsur antara sampel BKBK-KOH dan KBM menunjukkan perbedaan yang signifikan. Sampel BKBK-KOH sebagian besar terdiri dari karbon (C) dan oksigen (O) yang terutama berasal dari komponen selulosa. Sebaliknya, sampel KBM menunjukkan keberadaan unsur besi (Fe) dalam jumlah yang signifikan, yang mengonfirmasi keberhasilan sintesis material magnetik (Burbano et al., 2023). Temuan ini konsisten dengan hasil karakterisasi sebelumnya yang diperoleh melalui FTIR, XRD, dan SEM, yang semakin memperkuat keberadaan magnetit (Fe_3O_4) pada permukaan *biochar*.

2.4.2.4 Luas Permukaan

Luas permukaan suatu material dapat ditentukan dengan metode Barret Emmet Teller (BET) menggunakan SAA (*Surface Area Analyzer*). Data luas permukaan dan ukuran pori-pori dari BKBK-KOH dan KBM dapat dilihat pada **Tabel 2.3**.

Tabel 2.3. Data analisis SAA metode BET

Sampel	Luas Permukaan BET (m^2/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)
BKBK-KOH	2,3905	0,00889	14,88351
KBM	12,3331	0,06356	20,61511

Parameter karakteristik fisik seperti luas permukaan spesifik, volume pori, dan diameter pori menunjukkan peningkatan setelah proses penggabungan *biochar* dengan magnetit. Penelitian yang dilakukan oleh Sun et al. (2022) juga melaporkan bahwa luas permukaan KBM lebih tinggi dibandingkan dengan BKBK-KOH, yang dikaitkan dengan keberadaan partikel magnetit yang terdistribusi pada permukaan *biochar*. Hal ini terjadi karena oksida besi diketahui memiliki struktur berpori yang turut menyumbang terhadap peningkatan luas permukaan total material komposit. Kenaikan volume pori tersebut berperan penting dalam mempercepat difusi adsorbat ke dalam struktur pori internal adsorben, yang pada akhirnya berkontribusi terhadap peningkatan efisiensi proses adsorpsi (Tian et al., 2022). Selain itu, diameter pori dari sampel BEG dan KBM berada dalam rentang 2–50 nm, yang mengindikasikan karakteristik mesopori pada kedua material tersebut.

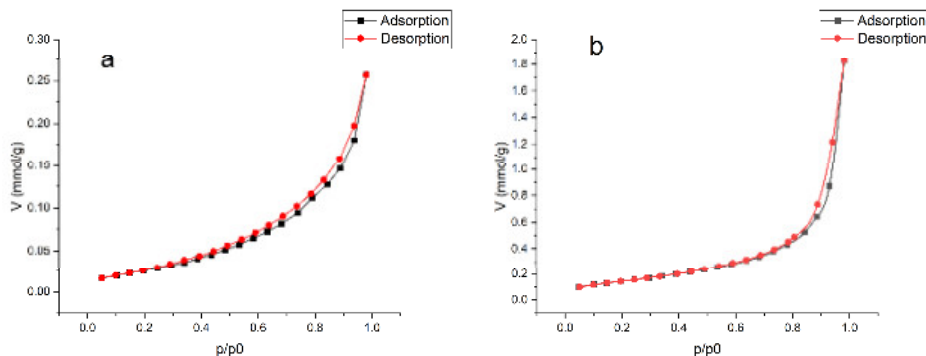
Tipe isotherm adsorpsi dapat ditentukan dengan melihat kurva isotherm adsorpsi pada **Gambar 2.5**. Menurut IUPAC kurva isotherm adsorpsi pada BKBK-KOH dan KBM merupakan isotherm tipe IV yang merupakan karakteristik material mesopori. Isotherm tipe IV menunjukkan adsorpsi monolayer-multilayer (Abebe et al., 2018). Hal



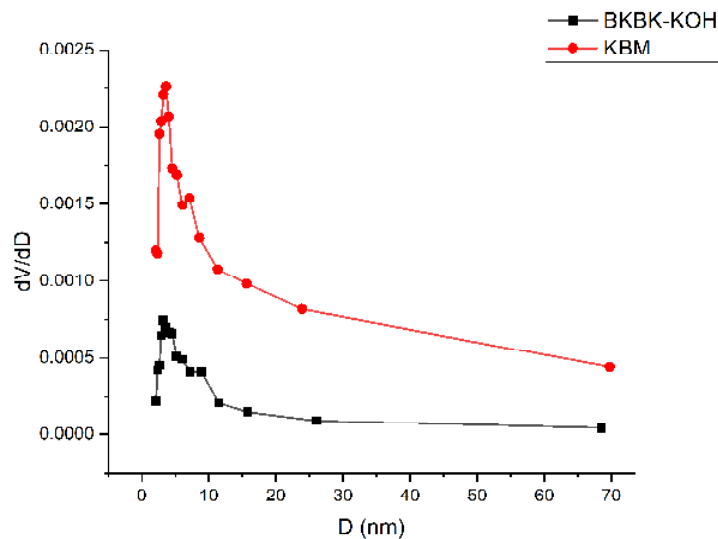
enelitian Khaledi (2020) yang menyatakan material karbon erme tipe IV.

distribusi pori BKBK-KOH dan KBM melalui metode BJH dapat **2.6**. Pola distribusi ukuran pori baik BKBK-KOH maupun KBM > 2 nm sehingga termasuk kedalam struktur mesopore (Dey et

al., 2023). Berdasarkan kurva tersebut maka ukuran pori BKBK-Koh dan KBM masing-masing adalah 14,88 nm dan 20,62 nm.



Gambar 2.5. Isoterm adsorpsi/desorpsi N_2 pada (a) BKBK-KOH dan (b) KBM



Gambar 2.6. Distribusi ukuran pori pada BKBK-KOH dan KBM

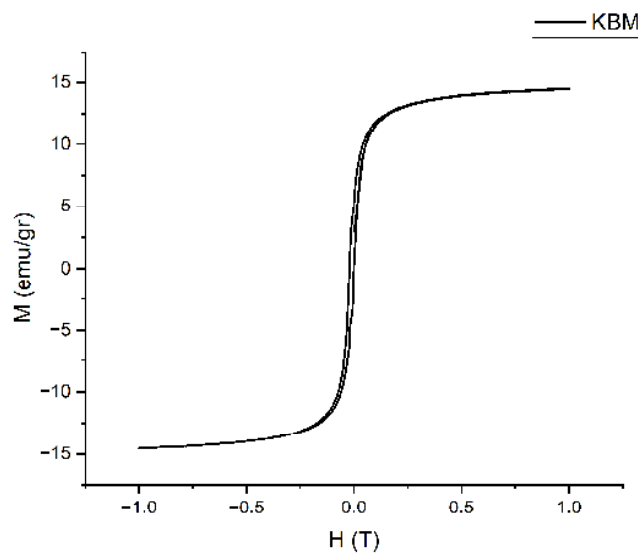
2.4.2.5 Karakterisasi Sifat Magnetik dengan VSM

Topik dari penelitian ini bertujuan untuk mensintesis komposit *biochar* magnetit yang selanjutnya dapat digunakan sebagai adsorban. Seperti diketahui kelemahan dari



saat pemisahan dari adsorbat yang tidak efisien karena yang lama dan butuh material tambahan sebagai penyaring. abungkan dengan magenetit dengan harapan adanya magnetit ifat magnetisasi pada material *biochar*, sehingga pada saat ebih mudah dengan bantuan medan magnet eksternal. Data

magnetisasi (M) versus medan magnet (H) dari sampel KBM dapat dilihat pada **Gambar 2.7**.



Gambar 2.7. Kurva magnetisasi sampel KBM

Nilai magnetisasi dari sampel KBM berdasarkan kurva **Gambar 2.7** adalah 14,50 emu/g. Jika dibandingkan dengan nilai magnetisasi dari magnetit yaitu 60,41 emu/gr (Hatefi et al., 2021), maka terdapat penurunan nilai magnetisasi yang signifikan. Penurunan ini terjadi karena adanya lapisan carbon pada *biochar* yang tidak memiliki sifat magnetik. **Gambar 2.8** dapat memperlihatkan material KBM yang tertarik oleh adanya medan magnet eksternal.



Gambar 2.8. Interaksi KBM dengan medan magnet eksternal

2.5 Kesimpulan

Berdasarkan hasil karakterisasi, dapat disimpulkan bahwa material KBM berhasil disintesis. Hasil karakterisasi menunjukkan struktur kristalin dengan keberadaan gugus fungsi seperti Fe–O, C–O, COO–, dan –OH. Material ini termasuk dalam kategori mesopori, dengan luas permukaan spesifik sebesar 12,33 m²/g dan diameter pori rata-rata sebesar 20,62 nm. Selain itu, sifat magnetiknya dikonfirmasi sebagai ferimagnetik dengan nilai magnetisasi jenuh (Ms) sebesar 14,50 emu/g.

2.6 Daftar Pustaka

- Abebe, B., Murthy, H. C. A., & Amare, E. (2018). Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 08(04), 225–255.
<https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84012>
- Abou Alfa, K., Meza-Sepulveda, D. C., Vaultot, C., Le Meins, J.-M., Ghimbeu, C. M., Tonini, L., Cubillos, J. A., Moynault, L., Platel, V., Paredes, D., & Hort, C. (2024). Cocoa Pod Husk Carbon Family for Biogas Upgrading: Preliminary Assessment Using the Approximate Adsorption Performance Indicator. *C*, 10(4), 100. <https://doi.org/10.3390/c10040100>
- Alharbi, A. F., Alotaibi, A. A., Gomaa, H. E. M., Abahussain, A. A. M., & Abdel Azeem, S. M. (2023). Magnetic *Biochar* by One-Step Impregnation Pyrolysis of *Peganum harmala* L. for Removal of Rhodamine B. *Adsorption Science & Technology*, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/9993465>
- Burbano, A. A., Gascó, G., Horst, F., Lassalle, V., & Méndez, A. (2023). Production, characteristics and use of magnetic *biochar* nanocomposites as sorbents. *Biomass and Bioenergy*, 172, 106772.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106772>
- Dey, A., Varagnolo, S., Power, N. P., Vangapally, N., Elias, Y., Dampsey, L., Jaato, B. N., Gopalan, S., Golrokhi, Z., Sonar, P., Selvaraj, V., Aurbach, D., & Krishnamurthy, S. (2023). Doped MXenes—A new paradigm in 2D systems: Synthesis, properties and applications. *Progress in Materials Science*, 139, 101166. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101166>
- Esrafil, L., Firuzabadi, F. D., Morsali, A., & Hu, M.-L. (2021). Reuse of Predesigned Dual-Functional Metal Organic Frameworks (DF-MOFs) after Heavy Metal Removal. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123696.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123696>



L., Magnin, V., Favre Boivin, F., & Charlet, L. (2025). Evaluation of *metite-Biochar* Composite for BTA Removal. *Nanomaterials*, <https://doi.org/10.3390/nano15020115>

- Hatefi, R., Younesi, H., Mashinchian-Moradi, A., & Nojavan, S. (2021). A facile decoration of anatase $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite with graphene quantum dots: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 32(7), 2410–2422. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.020>
- He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2–3), 125–140. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- Ifthikar, J., Wang, T., Khan, A., Jawad, A., Sun, T., Jiao, X., Chen, Z., Wang, J., Wang, Q., Wang, H., & Jawad, A. (2017). Highly Efficient Lead Distribution by Magnetic Sewage Sludge *Biochar*: Sorption Mechanisms and Bench Applications. *Bioresource Technology*, 238, 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.133>
- Karunanayake, A. G., Todd, O. A., Crowley, M. L., Ricchetti, L. B., Pittman, C. U., Anderson, R., & Mlsna, T. E. (2017). Rapid Removal of Salicylic Acid, 4-Nitroaniline, Benzoic Acid and Phthalic Acid from Wastewater Using Magnetized Fast Pyrolysis *Biochar* from Waste Douglas fir. *Chemical Engineering Journal*, 319, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.116>
- Katiyar, R., Patel, A. K., Nguyen, T.-B., Singhanian, R. R., Chen, C.-W., & Dong, C.-D. (2021). Adsorption of copper $^{2+}$ in aqueous solution using *biochars* derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed. *Bioresource Technology*, 328, 124829. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124829>
- Khaledi Kharazm. (2020). *Evaluation of performance of magnetized actited carbon in removal of antibiotics from contaminated water*. University of Saskatchewan Saskatoon.
- Kumar, P., Patel, A. K., Chen, C.-W., Nguyen, T.-B., Chang, J.-S., Pandey, A., Dong, C.-D., & Singhanian, R. R. (2023). Development of dopamine-based magnetite nanocomposite for effective harvesting of *Chlorella sorokiniana* Kh12 biomass. *Environmental Technology & Innovation*, 29, 103008. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103008>
- Li, X., Wang, C., Zhang, J., Liu, J., Liu, B., & Chen, G. (2020). Preparation and application of magnetic *biochar* in water treatment: A critical review. *Science of The Total Environment*, 711, 134847. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134847>



Buyong, F., Chay, T. C., Li, Z., Cai, Y., Hu, B., Zhu, Y., & Wang, J. (2021). Modified *Biochar*: Synthesis and Mechanism For Removal of Heavy Metals. In *Carbon Research*, 1(1). Springer. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00007-3>

- Maneechakr, P., & Mongkollertlop, S. (2020). Investigation on adsorption behaviors of heavy metal ions (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} and Pb^{2+}) through low-cost/active manganese dioxide-modified magnetic *biochar* derived from palm kernel cake residue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104467. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104467>
- Mian, M. M., Ao, W., & Deng, S. (2023). Sludge-based *biochar* adsorbent: pore tuning mechanisms, challenges, and role in carbon sequestration. *Biochar*, 5(1), 83. <https://doi.org/10.1007/s42773-023-00288-w>
- Oliveira, K. F. S. de, Deus Junior, J. O. de, Nascimento, T. L. da S. do, Anjos, R. B. dos, Melo, D. M. de A., Braga, R. M., & Melo, M. A. de F. (2021). Cashew nut shell (*Anacardium occidentale* L) charcoal as bioadsorbent to remove Cu^{2+} and Cr^{3+} . *Research, Society and Development*, 10(2), <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12238>
- Oliveira, F. R., Patel, A. K., Jaisi, D. P., Adhikari, S., Lu, H., & Khanal, S. K. (2017). Environmental application of *biochar*: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*, 246, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>
- Patel, A. K., Katiyar, R., Chen, C.-W., Singhanian, R. R., Awasthi, M. K., Bhatia, S., Bhaskar, T., & Dong, C.-D. (2022). Antibiotic bioremediation by new generation *biochar*: Recent updates. *Bioresource Technology*, 358, 127384. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127384>
- Patel, A. K., Singhanian, R. R., Pal, A., Chen, C.-W., Pandey, A., & Dong, C.-D. (2022). Advances on tailored *biochar* for bioremediation of antibiotics, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from aqueous and solid phases. *Science of The Total Environment*, 817, 153054. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153054>
- Pratama, B. S., Aldriana, P., Ismuyanto, B., & Hidayati, A. S. D. S. N. (2018). Konversi Ampas Tebu Menjadi *Biochar* dan Karbon Aktif untuk Penyisihan Cr(VI) . *Jurnal Rekayasa Bahan Alam Dan Energi Berkelanjutan*, 2(1), 7–12. <https://doi.org/doi.org/10.21776/ub.rbaet.2018.002.01.02>
- Sahu, S., Pahi, S., Tripathy, S., Singh, S. K., Behera, A., Sahu, U. K., & Patel, R. K. (2020). Adsorption of Methylene Blue On Chemically Modified Lychee Seed *Biochar*: Dynamic, Equilibrium, And Thermodynamic Study. *Journal of Molecular Liquids*, 315. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113743>



I. W., Chen, W. Y., Mattern, D. L., Egiebor, N. O., Hammer, N., . (2019). Urea functionalization of ultrasound-treated *biochar*: A eagy for enhancing heavy metal adsorption capacity. *Ultrasonics* ry, 51, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.015>

- Singh, V., Pant, N., Sharma, R. K., Padalia, D., Rawat, P. S., Goswami, R., Singh, P., Kumar, A., Bhandari, P., Tabish, A., & Deifalla, A. M. (2023). Adsorption Studies of Pb^{2+} and Cd^{2+} Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Magnetic *Biochar* Composite Material. *Separations*, 10(7), 389-400.
<https://doi.org/10.3390/separations10070389>
- Sun, X., Fu, H., Bao, M., Liu, W., Luo, C., Li, Y., Li, Y., & Lu, J. (2022). Development of a new hydrophobic magnetic *biochar* for removing oil spills on the water surface. *Biochar*, 4(1), 60. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00184-9>
- Tian, J., Guo, K., Sun, Y., Lin, R., Chen, T., Zhang, B., Liu, Y., & Yang, T. (2022). Solvent-Free Synthesis of Magnetic Sewage Sludge-Derived *Biochar* for Heavy Metal Removal from Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(1), 155-162.
<https://doi.org/10.3390/ijerph20010155>

