

## Pengaruh Resirkulasi Fraksi Cair Selama Karbonisasi Hidrotermal terhadap Karakteristik Arang Hidro Kulit Tanduk Kopi

T. M. Abrar Farhan Yazid, Sariadi\*, Ratna Sari, Raudah

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe

\*E-mail : Sariadi@pnl.ac.id

### Abstract

---

**Article history:**

Received: 19-12-2025

Accepted: 31-01-2026

Published: 15-03-2026

**Keywords:**

carbonization;

coffee;

hydrochar;

hydrothermal;

recirculation.

*This research investigates the optimization of hydrochar production from coffee husks through a microwave-assisted Hydrothermal Carbonization (HTC) process, focusing on the influence of reaction time and liquid fraction recirculation. The main objective is to evaluate how these two variables affect the characteristics of the hydrochar and the chemical composition of the liquid fraction. Hydrochar characteristics were analyzed through iodine adsorption tests and acid group density measurements, while the liquid fraction from the optimal cycle was analyzed using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). The results indicated that the optimal operating time was 120 minutes, which produced the highest iodine adsorption capacity of 31,034.39 mg/g. Recirculating the liquid fraction for one cycle significantly increased the iodine adsorption capacity, reaching a peak of 34,309.18 mg/g. This improvement was driven by the acid-catalytic effect of the liquid fraction, which was shown to accumulate acetic acid (0.153% v/v). However, excessive recirculation led to a decrease in hydrochar quality due to pore blocking. In conclusion, the combination of a 120-minute carbonization process with a single recirculation cycle represents the optimal condition for producing high-quality hydrochar, effectively balancing pore development with the catalytic effects of liquid fraction recirculation.*

---

### 1. Pendahuluan

Karbonisasi hidrotermal (*Hydrothermal Carbonization* atau HTC) merupakan salah satu proses konversi termokimia yang efektif untuk mengubah biomassa lignoselulosa basah, seperti kulit tanduk kopi, menjadi sumber karbon padat berenergi tinggi yang disebut arang hidro[1, 2]. Proses ini mendapatkan perhatian besar karena kemampuannya mengolah bahan baku dengan kadar air tinggi tanpa perlu tahap pengeringan yang boros energi[3]. Namun, salah satu tantangan utama dari proses ini adalah dihasilkannya produk samping cair (fraksi cair) yang mengandung banyak produk degradasi organik, sehingga memerlukan investasi tambahan untuk pengolahan air limbah[4]. Salah satu pendekatan yang menjanjikan untuk mengatasi masalah ini dan meningkatkan keberlanjutan proses adalah dengan melakukan resirkulasi fraksi cair atau *Process Water Recirculation* (PWR)[5].

Metode ini tidak hanya dapat meminimalkan pembuangan limbah dan konsumsi air tawar, tetapi juga berpotensi meningkatkan efisiensi proses secara keseluruhan[6], karena senyawa organik terlarut seperti asam asetat dan format dalam fraksi cair dapat bertindak sebagai katalis yang

mendorong reaksi dehidrasi dan dekarboksilasi[7, 8].

Meskipun beberapa penelitian telah menunjukkan bahwa resirkulasi fraksi cair dapat meningkatkan hasil massa dan nilai kalor arang hidro[9, 10], pengaruh jumlah tahapan resirkulasi selama proses HTC berbantuan gelombang mikro sebuah metode pemanasan yang lebih cepat dan efisien dibandingkan pemanasan konvensional terhadap karakteristik arang hidro dan komposisi fraksi cair dari kulit tanduk kopi belum sepenuhnya diselidiki[11, 12]. Studi pemanfaatan kulit kopi sebagai adsorben melalui HTC juga telah menunjukkan hasil yang menjanjikan[13]. Namun, pemahaman tentang bagaimana interaksi antara pemanasan gelombang mikro yang cepat dan akumulasi senyawa katalitik dari resirkulasi dapat memengaruhi pembentukan struktur pori dan kimia permukaan arang hidro masih terbatas. Celah penelitian inilah yang menjadi fokus utama dalam studi ini, mengingat pemahaman mendalam terhadap dinamika proses resirkulasi dapat mengarah pada optimasi produksi material karbon fungsional yang lebih signifikan.

Oleh karena itu, penelitian ini berupaya menjawab bagaimana pengaruh waktu karbonisasi hidrotermal dan jumlah tahap

resirkulasi terhadap karakteristik arang hidro yang dihasilkan, serta bagaimana tahap resirkulasi tersebut memengaruhi karakteristik fraksi cairnya. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menjelaskan pengaruh kedua variabel tersebut terhadap arang hidro dan fraksi cair secara sistematis. Dengan demikian, penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada pengembangan ilmu pengetahuan terkait proses karbonisasi hidrotermal dan menghasilkan teknologi pengolahan limbah pertanian yang lebih efisien dan ramah lingkungan.

## 2. Metode

Metode penelitian yang digunakan adalah eksperimen kuantitatif di Laboratorium. Penelitian ini tidak menggunakan analisis statistik inferensial atau pengujian hipotesis, melainkan analisis kuantitatif deskriptif untuk mengamati pengaruh variabel terhadap karakteristik produk.

### 2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi kulit tanduk kopi (KTK) sebagai bahan baku utama, aquades, iodine ( $I_2$ ), natrium tiosulfat ( $Na_2S_2O_3$  0,1 N), natrium hidroksida ( $NaOH$  0,1 M), natrium klorida ( $NaCl$  2 M), asam klorida ( $HCl$  0,1 M), kalium iodida, amilum 1%, dan indikator fenoltalein (PP).

Alat yang digunakan adalah oven gelombang mikro dengan spesifikasi daya 600 Watt, neraca analitik, *beaker glass*, erlenmeyer, buret, kertas saring, *hot plate*, sonikator, penggiling, gelas ukur, pH meter, labu leher tiga, tabung sentrifugal, *centrifuge*, dan *magnetic stirrer*. Spesifikasi ketelitian untuk alat ukur seperti neraca analitik tidak dirinci dalam dokumen sumber.

### 2.2 Pembuatan Arang Hidro dan resirkulasi

Prosedur diawali dengan menghaluskan kulit tanduk kopi hingga lolos ayakan 60 mesh. Sebanyak 30 gram KTK kering dicampur dengan 300 gram aquades (rasio 1:10) di dalam reaktor. Campuran tersebut kemudian dipanaskan menggunakan oven gelombang mikro pada daya 600 Watt dengan variasi waktu 60, 75, 90, 105, dan 120 menit. Setelah reaksi selesai, produk disaring untuk memisahkan arang hidro padat dan fraksi cair. Arang hidro dicuci dengan aquades hingga pH mencapai 7,

lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $110^\circ C$  selama satu malam. Untuk percobaan resirkulasi, fraksi cair yang terkumpul dari percobaan sebelumnya digunakan kembali sebagai medium reaksi, dengan penambahan aquades hingga massanya kembali mencapai 300 gram.

### 2.3 Metode Pengujian Sampel Arang Hidro

Pengujian Daya Serap Iodin dilakukan dengan prosedur sebanyak 0,5 gram sampel arang hidro dicampur dengan 50 mL larutan iodine 0,1 N, diaduk selama 15 menit, dan disentrifugasi. Sebanyak 10 mL filtrat kemudian dititrisasi menggunakan larutan natrium tiosulfat 0,1 N dengan indikator amilum.

Sedangkan Uji *Total Acid Density* (TAD) dilakukan dengan prosedur 0,5 gram sampel direaksikan dengan 30 mL larutan  $NaOH$  0,1 M dan disonikasi selama 30 menit. Sebanyak 10 mL filtratnya kemudian dititrisasi menggunakan larutan standar  $HCl$  0,1 M dengan indikator PP.

Prosedur Uji *Strong Acid Density* (SAD) dilakukan dengan menimbang 0,5 gram sampel arang hidro direaksikan dengan 30 mL larutan  $NaCl$  2 M dan disonikasi selama 30 menit. Filtrat sebanyak 10 mL kemudian dititrisasi menggunakan larutan  $NaOH$  standar 0,1 M.

### 2.4 Metode Pengujian Fraksi Cair

Pengukuran pH fraksi cair dilakukan menggunakan pH meter yang telah dikalibrasi dengan larutan buffer standar. Elektroda pH meter dicelupkan ke dalam sampel hingga pembacaan stabil, kemudian nilai pH dicatat.

Analisis komposisi senyawa organik dalam fraksi cair dilakukan menggunakan HPLC. Sebanyak 20  $\mu L$  sampel diinjeksikan ke dalam sistem untuk dipisahkan menggunakan kolom. Puncak-puncak yang muncul pada kromatogram dianalisis berdasarkan waktu retensi untuk identifikasi dan kuantifikasi senyawa.

### 2.5 Metode Analisis Data

Data yang diperoleh dari hasil pengujian dianalisis secara kuantitatif deskriptif. Perhitungan untuk setiap parameter dilakukan menggunakan rumus.

Perhitungan daya serap iodine dilakukan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi arang hidro terhadap iodine, dengan rumus:

$$\text{Daya Serap Iod} = \frac{A-B \times N (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{N (\text{Iodin})} \times 126,93 \text{ fp} \quad (1)$$

Parameter A menunjukkan volume awal larutan iodin sebesar 50 mL, sedangkan B menyatakan volume larutan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  yang digunakan selama titrasi. Parameter N merupakan normalitas larutan yang digunakan dalam perhitungan, sementara nilai 126,93 adalah bobot atom iodin sebagai konstanta stoikiometri. Faktor fp digunakan untuk memperhitungkan pengenceran larutan, dan  $\alpha$  menyatakan bobot sampel arang hidro dalam satuan gram.

Perhitungan TAD digunakan untuk mengukur total gugus asam pada permukaan arang hidro, dengan rumus:

$$\text{TAD} = \frac{V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}} \left(\frac{V_s}{V_a}\right)}{m_{\text{SAC}}} \quad (2)$$

Parameter  $V_{\text{HCl}}$  menyatakan volume larutan HCl yang digunakan dalam proses titrasi dalam satuan liter, sedangkan  $C_{\text{HCl}}$  menunjukkan konsentrasi HCl dalam mol per liter.  $V_s$  merupakan volume awal larutan sampel (mL), dan  $V_a$  adalah volume alikuot atau filtrat yang diambil untuk analisis (mL). Sementara itu,  $m_{\text{SAC}}$  menyatakan massa arang hidro yang digunakan dalam pengujian, dinyatakan dalam satuan gram.

Perhitungan SAD digunakan untuk mengukur gugus asam kuat pada permukaan arang hidro, dengan rumus:

$$\text{SAD} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \left(\frac{V_s}{V_a}\right)}{m_{\text{SAC}}} \quad (3)$$

Parameter  $V_{\text{NaOH}}$  menunjukkan volume larutan NaOH yang digunakan dalam titrasi dalam satuan liter, sedangkan  $C_{\text{NaOH}}$  menyatakan konsentrasi NaOH dalam mol per liter.  $V_s$  merupakan volume awal larutan sampel (mL),  $V_a$  adalah volume alikuot atau filtrat yang diambil untuk analisis (mL), dan  $m_{\text{SAC}}$  menyatakan massa arang hidro yang digunakan dalam pengujian dalam satuan gram.

Perhitungan WAD, yang merepresentasikan gugus asam lemah, diperoleh dari selisih antara TAD dan SAD:

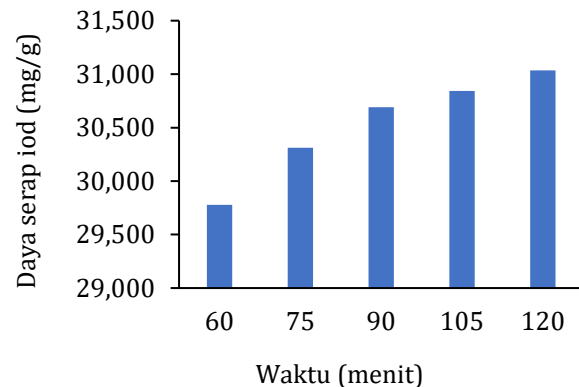
$$\text{WAD} = \text{TAD} - \text{SAD} \quad (4)$$

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1 Pengaruh Waktu Karbonisasi Hidrotermal

##### 3.1.1 Peningkatan Daya Serap Iodin

Kapasitas adsorpsi merupakan parameter krusial yang menentukan kualitas arang hidro sebagai adsorben. Dalam penelitian ini, kapasitas adsorpsi dievaluasi melalui uji daya serap iodin. Gambar 1. menyajikan hubungan antara waktu karbonisasi terhadap daya serap iodin.



Gambar 1. Grafik hubungan waktu karbonisasi terhadap daya serap iod

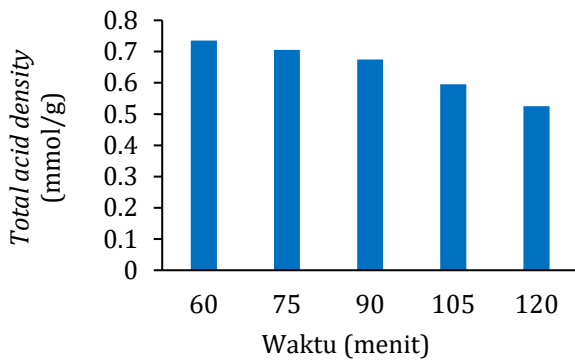
Kapasitas adsorpsi arang hidro, yang diukur melalui daya serap iodin, menunjukkan tren peningkatan yang konsisten seiring dengan bertambahnya waktu karbonisasi dari 60 hingga 120 menit, seperti disajikan pada Gambar 1.

Nilai daya serap tertinggi dicapai pada waktu reaksi terpanjang (120 menit), dengan nilai rata-rata sebesar 31.034,39 mg/g. Temuan ini mengindikasikan bahwa durasi reaksi yang lebih lama memungkinkan terjadinya dekomposisi biomassa yang lebih sempurna, yang pada gilirannya mengembangkan struktur mikropori pada arang hidro secara lebih ekstensif. Hasil ini sejalan dengan penelitian sebelumnya yang juga melaporkan bahwa peningkatan waktu dan suhu pada proses HTC cenderung meningkatkan daya jerap iodin pada produk arang hidro yang dihasilkan. Berdasarkan hasil ini, waktu karbonisasi 120 menit ditetapkan sebagai kondisi optimum untuk tahap penelitian selanjutnya.

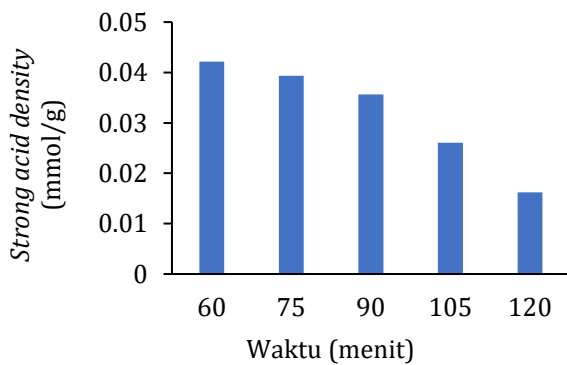
##### 3.1.2 Penurunan Densitas Gugus Asam dan Kenaikan pH

Selain perubahan struktur fisik, proses HTC juga secara fundamental mengubah sifat kimia permukaan arang hidro. Hal ini dianalisis melalui grafik kepadatan gugus asam seperti

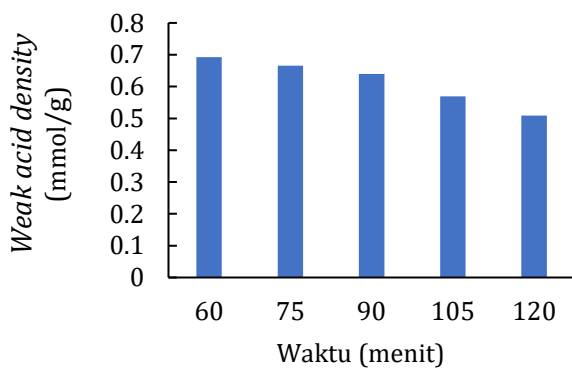
diperlihatkan pada Gambar 2, Gambar 3, dan Gambar 4. menyajikan perubahan kepadatan gugus asam total (TAD), asam kuat (SAD), dan asam lemah (WAD) sebagai fungsi waktu.



Gambar 2. Grafik hubungan waktu karbonisasi terhadap TAD



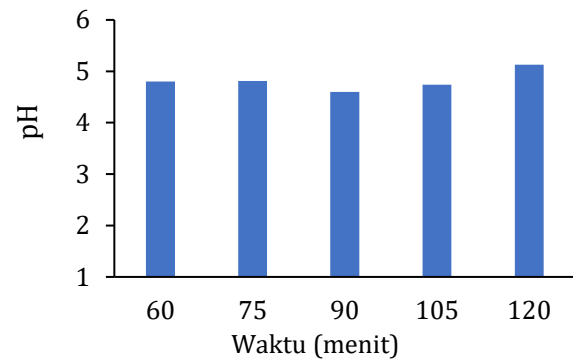
Gambar 3. Grafik hubungan waktu karbonisasi terhadap SAD



Gambar 4. Grafik hubungan waktu karbonisasi terhadap WAD

Berbanding terbalik dengan kapasitas adsorpsi, densitas gugus asam total (TAD), kuat (SAD), dan lemah (WAD) menunjukkan tren penurunan yang jelas seiring bertambahnya waktu reaksi (Gambar 2, Gambar 3, dan 4). Penurunan ini disebabkan oleh semakin intensifnya reaksi dehidrasi (pelepasan H<sub>2</sub>O) dan dekarboksilasi (pelepasan CO<sub>2</sub>), yang secara efektif menghilangkan gugus fungsi

mengandung oksigen seperti karboksil (-COOH) dan fenol (-OH) dari permukaan arang hidro. Hilangnya gugus-gugus asam ini secara langsung menyebabkan kenaikan nilai pH arang hidro, dengan nilai tertinggi 5,13 tercapai pada waktu 120 menit, seperti yang disajikan pada Gambar 5. Hal menunjukkan bahwa produk menjadi kurang asam pada durasi reaksi yang lebih lama.

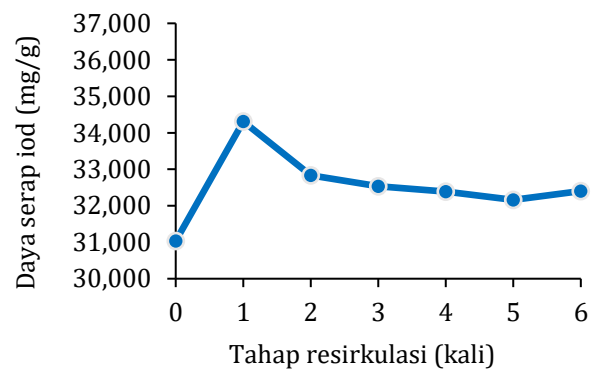


Gambar 5. Grafik hubungan waktu karbonisasi terhadap pH

### 3.2 Pengaruh Tahap Resirkulasi Fraksi Cair

#### 3.2.1 Peningkatan dan Penurunan Kinerja Adsorpsi

Pengaruh tahap resirkulasi terhadap daya serap iodin menunjukkan sebuah fenomena non-linear yang krusial, seperti terlihat pada Gambar 6.



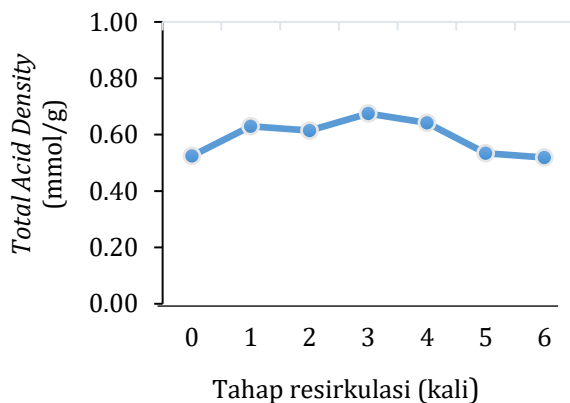
Gambar 6. Grafik hubungan tahap resirkulasi terhadap daya serap iod

Dari tahap 0 ke tahap 1, terjadi lonjakan daya serap iodin yang sangat signifikan, dari 31.034,39 mg/g menjadi 34.309,18 mg/g. Namun, setelah mencapai puncaknya pada siklus pertama, tren daya serap cenderung menurun pada tahap-tahap resirkulasi berikutnya (tahap 2 hingga 6). Peningkatan drastis pada siklus pertama diatribusikan pada efek katalisis asam. Sebaliknya, penurunan kinerja pada siklus

selanjutnya diduga kuat terjadi akibat penyumbatan pori (*pore blocking*). Mekanisme ini telah diidentifikasi dalam literatur, di mana resirkulasi berlebihan dapat menyebabkan pembentukan lapisan *tarry amorf* atau *secondary char* yang justru merugikan dan menyumbat pori-pori yang telah terbentuk [7, 14]. Akumulasi senyawa organik terlarut, terutama furan dan fenol, pada fraksi cair yang diresirkulasi dapat memicu reaksi repolimerisasi di permukaan arang hidro, yang menghalangi akses ke mikropori [15]. Dengan demikian, tahap resirkulasi optimum disimpulkan sebanyak satu kali.

### 3.2.2 Dinamika Gugus Asam dan pH Selama Resirkulasi

Proses resirkulasi juga menunjukkan pengaruh yang kompleks terhadap kimia permukaan arang hidro dan medium reaksi. Pengaruh tahap resirkulasi terhadap *total acid density* diperlihatkan pada Gambar 7. Dari Gambar 7 terlihat bahwa kepadatan asam total (TAD) pada arang hidro menunjukkan pola non-linear, di mana nilainya meningkat dari tahap 0 (0,53 mmol/g) hingga mencapai puncak pada tahap resirkulasi ke-3 (0,68 mmol/g), sebelum akhirnya menurun pada tahap-tahap selanjutnya.



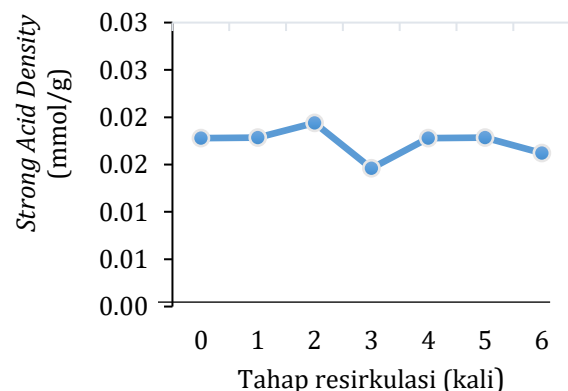
Gambar 7. Grafik hubungan tahap resirkulasi terhadap *total acid density*

Sementara itu pengaruh tahap resirkulasi terhadap *strong acid density* ditunjukkan pada Gambar 8. Dari Gambar 8 terlihat bahwa secara umum, peningkatan jumlah resirkulasi pada tahap awal cenderung diikuti oleh kenaikan *total acid density*. Pada tahap resirkulasi 0 hingga 1 terjadi peningkatan yang cukup nyata, kemudian nilai relatif stabil pada tahap 2 dan mencapai nilai maksimum pada

tahap resirkulasi ke-3. Kondisi ini mengindikasikan bahwa proses resirkulasi hingga batas tertentu mampu meningkatkan atau mempertahankan jumlah situs asam, yang kemungkinan disebabkan oleh semakin efektifnya kontak antara fase reaktan dengan material atau semakin optimalnya kondisi reaksi pada siklus awal.

Namun, setelah mencapai tahap resirkulasi ke-3, *total acid density* menunjukkan kecenderungan menurun pada tahap berikutnya hingga tahap ke-6. Penurunan ini mengindikasikan bahwa resirkulasi berlebihan tidak lagi memberikan efek positif, bahkan dapat menyebabkan berkurangnya situs asam. Fenomena tersebut dapat disebabkan oleh beberapa faktor, seperti terjadinya pelindian (*leaching*) komponen asam, degradasi struktur material, atau terjadinya reaksi samping yang menurunkan jumlah gugus asam aktif. Dengan demikian, efektivitas resirkulasi memiliki batas optimum, yang pada grafik ini ditunjukkan pada tahap resirkulasi ke-3.

Secara keseluruhan, pola grafik menunjukkan hubungan nonlinier antara tahap resirkulasi dan *total acid density*, dengan adanya nilai optimum pada jumlah resirkulasi tertentu. Hal ini menegaskan bahwa penentuan jumlah resirkulasi yang tepat sangat penting untuk memperoleh *total acid density* maksimum, karena peningkatan resirkulasi secara terus-menerus tidak selalu berbanding lurus dengan peningkatan sifat yang diinginkan.

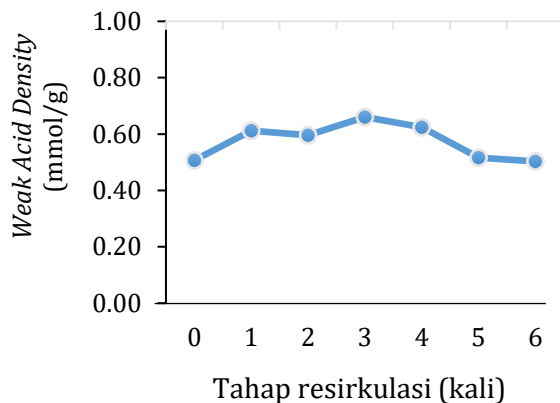


Gambar 8. Grafik hubungan tahap resirkulasi terhadap *strong acid density*

Pengaruh tahap resirkulasi terhadap *weak acid density* ditunjukkan pada Gambar 9. Gambar tersebut memperlihatkan hubungan antara jumlah tahap resirkulasi (sumbu-x, 0-6 kali) dan *total acid density* (sumbu-y, mmol/g) dengan

pola yang tidak linier: nilai *total acid density* meningkat dari tahapan awal, relatif stabil di tengah, mencapai puncak sekitar tahap resirkulasi ke-3, lalu menurun secara bertahap hingga tahap ke-6 sehingga pada akhir berada sedikit di bawah nilai awal. Secara kuantitatif dari pembacaan visual, nilai berada di kisaran ~0,5–0,7 mmol/g dengan puncak di sekitar 0,65–0,67 mmol/g pada resirkulasi ke-3. Tren keseluruhan tidak mengikuti garis lurus sederhana (tren linier lemah menurun jika dipaksakan), melainkan menunjukkan titik optimum di tengah rentang percobaan.

Penurunan setelah puncak menunjukkan bahwa penambahan resirkulasi lebih jauh tidak lagi meningkatkan, bahkan mengurangi, kepadatan asam total. Secara mekanistik, kenaikan awal bisa disebabkan oleh peningkatan kontak antara fase atau pembukaan situs aktif akibat perlakuan berulang, sedangkan penurunan berikutnya mungkin berasal dari pelindian (*leaching*) komponen asam, degradasi struktur material, pengikatan/penetrasi gugus asam oleh produk samping, atau perubahan kondisi operasi (mis. suhu, pengenceran).

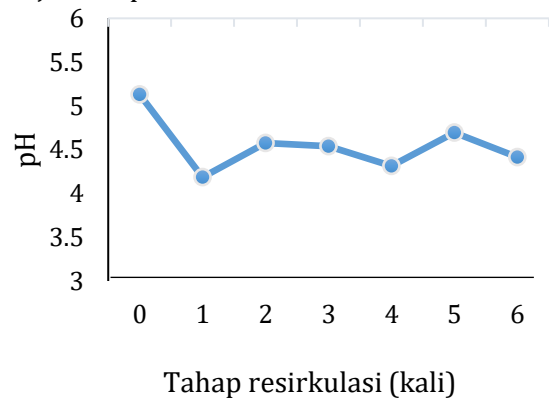


Gambar 9. Grafik hubungan tahap resirkulasi terhadap *weak acid density*

Temuan ini mengindikasikan bahwa perubahan signifikan pada keasaman total permukaan arang hidro terutama didorong oleh dinamika gugus asam lemah, sementara gugus asam kuat relatif tidak terpengaruh oleh proses resirkulasi. Fenomena non-linear pada TAD dan WAD ini dapat dijelaskan melalui dua mekanisme yang bersaing yaitu deposisi senyawa asam (tahap 0→3): Pada tahap awal, terjadi deposisi senyawa-senyawa asam (yang dominan merupakan asam lemah) dari fraksi cair ke permukaan arang hidro, sehingga meningkatkan nilai TAD dan WAD yang terukur. Dekarboksilasi terkatalisis (tahap 3→6): Pada

tahap lanjut, efek katalitik dari medium yang sudah sangat asam menjadi lebih dominan, mempercepat reaksi dekarboksilasi yang secara efektif menghilangkan gugus fungsi asam lemah dari struktur arang hidro dan menyebabkan penurunan nilai TAD dan WAD.

Perubahan kimia ini tercermin secara langsung pada nilai pH, di mana terjadi penurunan yang sangat drastis dari tahap 0 (pH 5,13) ke tahap 1 (pH 4,19) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Grafik hubungan tahap resirkulasi terhadap pH

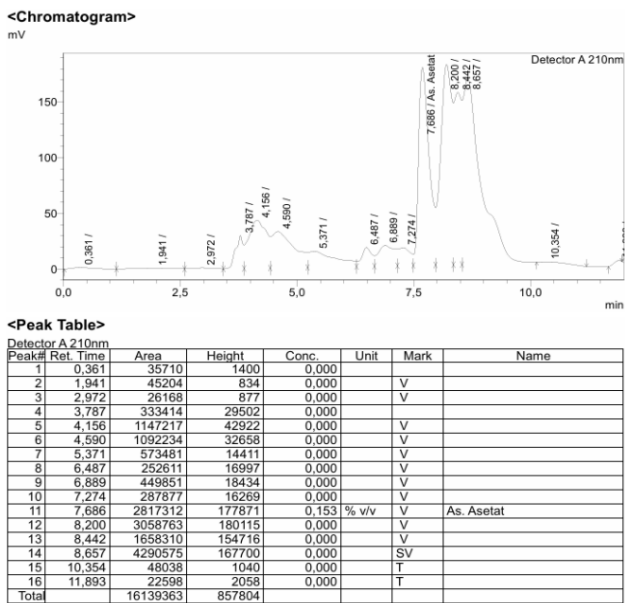
Penurunan signifikan ini disebabkan oleh introduksi kembali fraksi cair yang secara alami bersifat asam. Tentu, ini adalah bagian yang Anda minta, disajikan sesuai dengan format artikel ilmiah.

### 3.2.3 Validasi Mekanisme melalui Analisis HPLC

Untuk memvalidasi semua mekanisme yang dihipotesiskan peningkatan adsorpsi, dinamika gugus asam, dan penurunan pH fraksi cair dari tahap resirkulasi pertama (tahap optimum) dianalisis menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

Hasil analisis memberikan bukti kimia yang kuat dengan terdeteksinya asam asetat pada konsentrasi 0,153% v/v. Kehadiran asam asetat, yang merupakan produk umum dari dekomposisi hemiselulosa selama HTC secara langsung mengkonfirmasi hipotesis efek katalisis asam[16]. Temuan ini sejalan dengan riset lain yang melaporkan bahwa asam organik yang terakumulasi dalam air proses yang diresirkulasi dapat bertindak sebagai katalis dalam reaksi HTC [9, 10]. Katalisis ini menurunkan energi aktivasi untuk reaksi dehidrasi, sehingga mempercepat pembentukan struktur arang yang lebih berpori pada siklus

pertama[17]. Selain itu, kromatogram juga menunjukkan adanya banyak puncak senyawa lain yang tidak teridentifikasi, yang merepresentasikan prekursor polimer. Akumulasi berlebihan dari prekursor inilah yang diduga memicu reaksi repolimerisasi dan fenomena pore blocking pada siklus-siklus selanjutnya, seperti yang telah dijelaskan sebelumnya.



Gambar 11. Laporan pengujian HPLC

#### 4. Kesimpulan

Dari hasil kajian dapat disimpulkan bahwa waktu karbonisasi hidrotermal dan tahap resirkulasi memiliki pengaruh signifikan terhadap karakteristik arang hidro. Peningkatan waktu reaksi hingga 120 menit dapat meningkatkan daya serap iodin arang hidro hingga 31.034,39 mg/g, namun menurunkan densitas gugus asamnya. Penambahan satu siklus resirkulasi mampu meningkatkan daya serap iodin ke nilai puncaknya sebesar 34.309,18 mg/g, namun siklus yang berlebihan justru akan menurunkannya kembali akibat fenomena penyumbatan pori (*pore blocking*).

Tahap resirkulasi terbukti mengubah karakteristik fraksi cair menjadi lebih asam dan bersifat katalitik. Hal ini disebabkan oleh akumulasi senyawa organik asam yang larut selama proses, yang terkonfirmasi melalui deteksi asam asetat sebesar 0,153% v/v pada fraksi cair dari siklus resirkulasi pertama. Perubahan karakteristik fraksi cair inilah yang menjadi mekanisme kunci yang memengaruhi kualitas arang hidro pada setiap siklusnya.

#### Daftar Pustaka

- [1] Picone, A., Volpe, M., & Messineo, A., 2021. *Process water recirculation during hydrothermal carbonization of waste biomass: Current knowledge and challenges*. *Energies*, Vol. 14, No. 10, p. 2962.
- [2] Sharma, R. et al., 2020. *A comprehensive review on hydrothermal carbonization of biomass and its applications*. *Chemistry Africa*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-19.
- [3] Hansen, L. J., Fendt, S., & Spliethoff, H., 2022. *Impact of hydrothermal carbonization on combustion properties of residual biomass*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 12, No. 7, pp. 2541-2552.
- [4] Catalkopru, A. K., Kantarli, I. C., & Yanik, J., 2017. *Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization*. *Bioresource technology*, Vol. 226, pp. 89-93.
- [5] Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G., 2018. *A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 90, pp. 223-247.
- [6] Leng, S., Leng, L., Chen, L., Chen, J., Chen, J., & Zhou, W., 2020. *The effect of aqueous phase recirculation on hydrothermal liquefaction/carbonization of biomass: A review*. *Bioresource technology*, Vol. 318, p. 124081.
- [7] Kambo, H. S., Minaret, J., & Dutta, A., 2018. *Process water from the hydrothermal carbonization of biomass: A waste or a valuable product?* *Waste and Biomass Valorization*, Vol. 9, No. 7, pp. 1181-1189.
- [8] Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J., 2013. *Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics*. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 49, pp. 86-94.
- [9] Heidari, M., Salaudeen, S., Dutta, A., & Acharya, B., 2018. *Effects of process water recycling and particle sizes on hydrothermal carbonization of biomass*. *Energy & fuels*, Vol. 32, No. 11, pp. 11576-11586.
- [10] Zhang, X., Qin, Q., Liu, X., & Wang, W., 2022. *Effects of stepwise microwave synergistic process water recirculation during hydrothermal carbonization on properties of wheat straw*. *Frontiers in Energy Research*, Vol. 10, p. 846752.

- [11] Rana, A., Alghazal, M. S., Alsaeedi, M. M., S. Bakdash, R., Basheer, C., & Al-Saadi, A. A., 2019. *Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalysts for the esterification of marine algae for biodiesel production*. *BioEnergy Research*, Vol. 12, No. 2, pp. 433-442.
- [12] Gao, Y., Remón, J., & Matharu, A. S., 2021. *Microwave-assisted hydrothermal treatments for biomass valorisation: A critical review*. *Green Chemistry*, Vol. 23, No. 10, pp. 3502-3525.
- [13] Ronix, A. et al., 2017. *Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye*. *Journal of environmental chemical engineering*, Vol. 5, No. 5, pp. 4841-4849.
- [14] Wang, F., Wang, J., Gu, C., Han, Y., Zan, S., & Wu, S., 2019. *Effects of process water recirculation on solid and liquid products from hydrothermal carbonization of laminaria*. *Bioresource technology*, Vol. 292, p. 121996.
- [15] Stemann, J., Putschew, A., & Ziegler, F., 2013. *Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation*. *Bioresource technology*, Vol. 143, pp. 139-146.
- [16] Kruse, A. & Dahmen, N., 2015. *Water-a magic solvent for biomass conversion*. *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 96, pp. 36-45.
- [17] Lang, Q., Luo, H., Li, Y., Li, D., Liu, Z., & Yang, T., 2019. *Thermal behavior of hydrochar from co-hydrothermal carbonization of swine manure and sawdust: Effect of process water recirculation*. *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 3, No. 9, pp. 2329-2336.