



## PERAN N-DOPING TERHADAP KARAKTERISTIK PORI KARBON AKTIF YANG DIHASILKAN DARI LIMBAH DESTILASI AKAR WANGI

Yohana Fransiska Ferawati dan Ratna Frida Susanti\*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan

Jln. Ciumbuleuit No. 94, Bandung, Indonesia 40141

\*E-mail: santi@unpar.ac.id

Masuk tanggal : 05-08-2021, revisi tanggal : 18-08-2021, diterima untuk diterbitkan tanggal 09-09-2021

### Abstrak

Pada penelitian ini modifikasi gugus fungsi permukaan nitrogen pada karbon aktif dari limbah akar wangi diteliti pengaruhnya terhadap pengembangan pori karbon aktif. Sintesis karbon aktif dilakukan dengan cara karbonisasi hidrotermal LAW (limbah akar wangi) pada suhu 225 °C selama 18 jam dilanjutkan dengan aktivasi menggunakan tungku tabung dalam atmosfer nitrogen dengan laju 100 mL/menit pada suhu 800 °C selama 2 jam dengan bahan pengaktivasi  $K_2FeO_4$ . Urea digunakan sebagai sumber nitrogen. Variasi konsentrasi urea yang diteliti adalah 1:0 (AC-0), 1:3 (AC-3) dan 1:5 (AC-5). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa ketiga karbon aktif ini memiliki karakteristik mesopori dengan luas permukaan  $S_{BET}$  (brunauer emmett teller) terbesar yaitu  $552,90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dan diameter pori rata-rata 3,43 nm. Keberadaan gugus fungsi nitrogen juga tampak pada analisa FTIR (fourier transform infrared spectrometer). Berdasarkan hasil analisa SEM-EDX (scanning electron microscope-energy dispersive x-ray), semakin besar rasio penambahan urea maka unsur N yang terkandung pada karbon aktif semakin meningkat. Sintesis karbon aktif dari limbah akar wangi dengan penambahan urea merupakan metode terbaru untuk menghasilkan karbon aktif mesopori yang nantinya dapat digunakan dalam aplikasi elektroda dan katalis pendukung.

**Kata Kunci:** Doping nitrogen, urea, limbah akar wangi, karbon aktif

### Abstract

*This work studied the effect of nitrogen functional group modification on activated carbon synthesized from vetiver root waste on pores development. Synthesis of activated carbon was carried out by hydrothermal carbonization of vetiver root waste at a temperature of 225 °C for 18 hours followed by chemical activation using  $K_2FeO_4$  as an activated agent in a tubular furnace at a temperature of 800 °C for 2 hours with nitrogen atmosphere flowed at a rate of 100 mL/minute. Urea was used as a nitrogen source. The variation of urea concentration was 1:0 (AC-0), 1:3 (AC-3), and 1:5 (AC-5). The results showed that these activated carbons have mesoporous characteristics with the largest  $S_{BET}$  (brunauer emmett teller) surface area of  $552.90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and average pore width 3.43 nm. The presence of the nitrogen functional group was observed in the FTIR (fourier transform infrared spectrometer) analysis. Based on SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray) analysis, a higher amount of urea addition will increase the nitrogen content in activated carbon. Synthesis of activated carbon from vetiver root waste with an addition of urea is the newest method to produce mesoporous activated carbon for electrode and support catalyst purposes.*

**Keywords:** Nitrogen doping, urea, vetiver root waste, activated carbon

### 1. PENDAHULUAN

Pengolahan limbah biomasa menjadi material kaya manfaat masih menjadi problem dalam masyarakat. Jika dilihat secara umum, limbah biomasa mengandung lignoselulosa dengan komponen terbesar yaitu selulosa 30-55 %berat, lignin 25-30 %berat dan hemiselulosa 25-30 %berat [1]-[2]. Ketiga

komponen ini berpotensi untuk dimanfaatkan dalam berbagai produk salah satunya adalah karbon aktif. Pembuatan karbon aktif dari limbah biomasa juga dapat menjadi solusi dari permasalahan lingkungan dan menekan biaya proses karena sumber bahan baku yang berlimpah dan terkadang menjadi limbah.

DOI : <http://dx.doi.org/10.14203/metalurgi.v36i2.595>

© 2021 Metalurgi. This is an open access article under the CC BY-NC-SA license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

Metalurgi is Sinta 2 Journal (<https://sinta.ristekbrin.go.id/journals/detail?id=3708>) accredited by Ministry of Research & Technology, Republic Indonesia

Limbah akar wangi (*vetiveria zizanioides*) sebagai hasil samping dari proses ekstraksi minyak akar wangi menjadi komoditas berlimpah di Kabupaten Garut. Luas lahan akar wangi sebesar 2.341 hektar dengan produktivitas 11-12 ton akar wangi per hektar per tahun. Komponen minyak akar wangi yang disuling hanya sekitar 0,4-0,5 %b. Dengan demikian industri pengolahan minyak akar wangi di Kabupaten Garut akan menyisakan sekitar 25.622 ton limbah akar wangi setiap tahunnya [3]. Sebagian besar limbah hanya dibiarkan teronggok di sekitar industri penyulingan dan belum dimanfaatkan secara maksimal. Selain itu, kandungan selulosa sebesar 24,51 %berat, hemiselulosa 33,07 %berat dan lignin 20,09 %berat mendukung potensi akar wangi untuk diolah menjadi karbon aktif [4]. Oleh karena itu sintesis limbah akar wangi menjadi karbon aktif dapat menjadi alternatif pemanfaatan limbah biomasa ini.

Karbon aktif merupakan material dengan porositas dan luas permukaan yang besar. Aplikasi karbon aktif sangat luas seperti elektroda dalam media penyimpanan energi [5]-[6], adsorben [7]-[8], dan *support catalyst* [9]. Karakteristik karbon aktif selain luas permukaan besar, juga didukung oleh gugus fungsi permukaan. Gugus fungsi permukaan pada karbon aktif didominasi oleh OFG (*oxygenated functional group*) yang berfungsi sebagai daerah aktif untuk reaksi redoks [10]. Penambahan *heteroatom doping* dapat meningkatkan distribusi elektron yang berdampak positif terhadap nilai konduktivitas. Modifikasi ini juga berpengaruh terhadap kemampuan terbasahi (*wettability*) karbon aktif [6], [11]. *Heteroatom doping* yang dapat ditambahkan dalam karbon aktif antara lain nitrogen, sulfur, fosfor dan boron [12]-[13]. Modifikasi dapat dilakukan secara *self-doping* dimana heteroatom sudah secara alami ada dalam biomasa mentah, maupun *artificial doping* yaitu dengan cara menambahkan bahan kimia selama proses sintesis.

Sintesis karbon aktif terdiri atas dua tahap yaitu karbonisasi dan aktivasi. Karbonisasi hidrotermal merupakan proses karbonisasi menggunakan media air pada kondisi subkritik dengan hasil produk padat yang disebut *hydrochar* [14]. Proses dilakukan pada suhu 150-350 °C dalam reaktor bertekanan untuk menjaga agar air tetap berada pada fasa cair. Pada kondisi tersebut, air yang bertindak sebagai pelarut juga dapat terionisasi menjadi  $H_3O^+$  dan menjadi aktivator asam ataupun basa untuk reaksi hidrolisis [1], [14]-[15]. Hal ini yang menjadikan karbonisasi hidrotermal bersifat ramah

lingkungan karena tidak diperlukan tambahan aktivator kimia. Karbonisasi hidrotermal juga cocok untuk biomasa dengan kandungan air yang tinggi tanpa diperlukan proses pengeringan terlebih dahulu. *Hydrochar* yang dihasilkan memiliki OFG lebih besar jika dibandingkan dengan *biochar*, yaitu material karbon padat hasil pirolisis [15]. Selain itu, temperatur proses yang lebih rendah daripada proses pirolisis juga dapat menghemat waktu dan biaya.

Proses aktivasi dilakukan secara kimia yaitu dengan penggunaan aktivator  $K_2FeO_4$  (potasium ferat). Aktivator  $K_2FeO_4$  sudah digunakan pada proses pembuatan karbon aktif pada berbagai bahan baku antara lain daun phoenix [16], *black locust* [17] dan serbuk gergaji [18]. Penggunaan aktivator logam ini dapat meningkatkan derajat grafitisasi dari karbon aktif sehingga dapat berdampak positif pada konduktivitas. Menurut Zhou [18], aktivator  $K_2FeO_4$  dapat berperan dalam meningkatkan grafitisasi, memperluas pori dan menambah daya magnetisasi karbon aktif karena kandungan senyawa Fe, KOH dan  $Fe_2O_3$  sehingga hasilnya dapat diaplikasikan sebagai adsorben. Selain itu, dengan adanya aktivator logam maka tidak diperlukan suhu aktivasi yang terlalu tinggi guna mendapatkan karbon aktif [16], [19].

Fokus penelitian kali ini adalah sintesis dan modifikasi karbon aktif dengan menggunakan bahan baku LAW (limbah akar wangi). Urea ditambahkan sebagai sumber nitrogen pada proses karbonisasi LAW yang bertujuan untuk pembentukan gugus fungsi nitrogen pada *hydrochar*. Nitrogen atom doping dengan urea sebagai sumber nitrogen dipilih karena stabil serta mudah didapat dengan harga yang relatif murah. Proses dilanjutkan dengan aktivasi kimia menggunakan aktivator  $K_2FeO_4$ . Karbon aktif yang dihasilkan dianalisa luas permukaan, distribusi pori, dan gugus fungsi permukaan. Sejauh pengamatan yang kami lakukan pada beberapa literatur, belum ada hasil penelitian mengenai sintesis karbon aktif terdoping nitrogen dari limbah akar wangi dengan  $K_2FeO_4$  sebagai agen pengaktivasi, sehingga hasil penelitian ini bisa memberi kontribusi terhadap ilmu pengetahuan khususnya sintesis material karbon berbasis limbah biomassa

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

### 2.1 Bahan

LAW (limbah akar wangi) sebagai bahan baku diperoleh dari daerah Kabupaten Garut, Jawa Barat. Bahan baku ini dikeringkan dengan

menggunakan oven pada suhu 110 °C selama 24 jam. Limbah akar wangi kering digiling lalu diayak menggunakan mesh -10+120 M ( $\pm 1,0625$  mm). Selanjutnya bahan baku dianalisa kadar air dan kadar abu menggunakan TGA (*thermal gravimetry analysis*), kandungan ekstraktif menggunakan metode ekstraksi soxhlet, serta kandungan lignoselulosa (selulosa, hemiselulosa dan lignin) awal dengan menggunakan metode Klason Lignin dan Van Soest [20]. Aktivator potasium ferat ( $K_2FeO_4$ ) diperoleh dari GK Chem Technology, Cina. Bahan-bahan lain yang digunakan adalah urea grade teknis sebagai sumber nitrogen, etanol 96% dan asam klorida (HCl) sebagai bahan pencuci.

## 2.2 Sintesis karbon aktif

LAW sebanyak 4 gram diimpregnasi dalam larutan urea dengan perbandingan LAW:urea sebanyak 1:3 dan 1:5. Proses impregnasi dilakukan dengan pengadukan selama 15 menit dilanjutkan dengan sonikasi selama 30 menit. Bubur LAW kemudian dimasukkan dalam reaktor autoklaf untuk dikarbonisasi pada suhu 225 °C selama 18 jam menggunakan oven. *Hydrochar* selanjutnya disaring dan dibilas dengan menggunakan air demineralisasi dan etanol, lalu dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 105 °C. Sampel *hydrochar* yang diperoleh diberi kode sampel HC-3 dan HC-5. Selain itu dilakukan juga sintesis *hydrochar* tanpa doping urea dengan kode HC-0 sebagai pembanding.

Proses selanjutnya 2 gram *hydrochar* diimpregnasi dengan larutan  $K_2FeO_4$  20% dengan rasio 1:4 melalui pengadukan secara terus-menerus selama 24 jam. Sampel dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 105 °C. Selanjutnya dilakukan proses aktivasi pada suhu 800 °C selama 2 jam menggunakan tungku tabung dalam atmosfer nitrogen. Laju alir nitrogen dijaga konstan pada 100 mL/min. Karbon aktif yang diperoleh dicuci dengan cara direndam HCl 1 M selama 24 jam, lalu disaring dan dibilas dengan menggunakan air demineralisasi hingga pH netral. Karbon aktif kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam dan diperoleh sampel AC-0, AC-3 dan AC-5. Sebagai pembanding, karbon aktif juga disintesis tanpa agen pengaktivasi menggunakan *hydrochar* yang disintesis tanpa doping urea. Sampel ini diberi kode AC-0P.

## 2.3 Karakterisasi Karbon Aktif

Karakterisasi karbon aktif yang diperoleh meliputi morfologi, kandungan unsur, luas

permukaan, distribusi pori dan gugus fungsi permukaan. Analisa SEM-EDX (*scanning electron microscope-energy dispersive x-ray*) menggunakan SU3500 (Hitachi, Jepang) untuk mengetahui morfologi dan kandungan unsur dari karbon aktif, analisa adsorpsi-desorpsi nitrogen pada suhu 77 K dengan metode BET (*brunauer emmett teller*) menggunakan Nova 4200e (Quantachrome, USA) untuk mengetahui luas permukaan serta metode BJH (*barrett joyner halenda*) untuk penentuan distribusi pori. Analisa kualitatif gugus fungsi nitrogen dilakukan dengan instrumen FTIR (*fourier transform infrared spectrometer*) IRPrestige21 (Shimadzu, Jepang).

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1. Analisa Lignoselulosa

Pada akar wangi mentah, kandungan lignin lebih besar jika dibandingkan dengan selulosa dikarenakan akar wangi merupakan kategori rerumputan sehingga berpotensi untuk diolah menjadi karbon aktif [4], [21]. Setelah melalui proses penyulingan, kadar ekstraktif menurun dari 20,6% menjadi 12,16%, begitu pula dengan kandungan hemiselulosa (Tabel 1).

Tabel 1. Kandungan akar wangi mentah dan limbah akar wangi (LAW)

| Komposisi                 | Akar wangi mentah <sup>a</sup> | LAW   |
|---------------------------|--------------------------------|-------|
| Kadar air <sup>b</sup>    | TD <sup>h</sup>                | 5,2   |
| Kadar abu <sup>c</sup>    | 1,67                           | 3,25  |
| Ekstraktif <sup>d</sup>   | 20,6                           | 12,16 |
| Lignin <sup>e</sup>       | 20,09                          | 37,8  |
| Hemiselulosa <sup>f</sup> | 33,07                          | 1,05  |
| Selulosa <sup>g</sup>     | 24,51                          | 43,79 |

<sup>a</sup> Hasil analisis dari Gaspard, S., dkk [4] menggunakan bahan baku akar wangi yang belum didistilasi.

<sup>b</sup> Kadar air diperoleh melalui *thermal gravimetry analysis* (TGA).

<sup>c</sup> Kadar abu diperoleh melalui *thermal gravimetry analysis* (TGA).

<sup>d</sup> Kandungan ekstraktif ditentukan dengan ekstraksi LAW metode Soxhlet menggunakan pelarut toluene:etanol (1:1 v/v).

<sup>e</sup> Kandungan lignin ditentukan dengan menggunakan metode Klason [20].

<sup>f</sup> Kandungan hemiselulosa dihitung melalui pengurangan *acid detergent fiber* terhadap *neutral detergent fiber* pada metode Van Soest.

<sup>g</sup> Kandungan selulosa dihitung melalui pengurangan *neutral detergent fiber* dengan kandungan hemiselulosa dan lignin.

<sup>h</sup> Tidak tersedia.

Ekstraktif merupakan zat yang mudah larut dalam pelarut seperti air, alkohol dan eter, termasuk di dalamnya adalah minyak, resin, lemak, lilin, pati, dan zat warna. Penurunan ekstraktif merupakan dampak dari proses penyulingan komponen sekuisterpen,

sekuisterpenol dan sekuisterpenon yang terkandung dalam minyak akar wangi [22]. Komponen minyak akar wangi ini terletak pada bagian dalam jaringan akar yang keras sehingga proses difusi berjalan dengan lambat hingga ke permukaan. Hal ini diduga menjadi penyebab kandungan ekstraktif pada limbah akar wangi masih relatif besar.

Kandungan hemiselulosa juga menurun drastis sekitar 19%. Proses penyulingan mempunyai andil dalam penurunan kandungan hemiselulosa. Penyulingan minyak akar wangi di daerah Kabupaten Garut, tempat asal bahan baku LAW (limbah akar wangi), mayoritas masih menggunakan metode air dan uap (*water and steam distillation*) serta beberapa menggunakan metode uap (*steam distillation*). Metode *water and steam distillation* atau sistem kukus memanfaatkan uap jenuh pada proses penyulingan selama lebih dari 24 jam sedangkan *steam distillation* memanfaatkan uap bertekanan (2-4 bar) selama 24 jam [22]. Demi menghemat biaya, proses penyulingan ini dimodifikasi oleh petani menjadi tekanan 5 bar dalam waktu 15-18 jam. Kenaikan tekanan dan waktu proses diduga menyebabkan penurunan hemiselulosa yang signifikan. Seperti diketahui bahwa hemiselulosa merupakan komponen lignoselulosa yang paling mudah terdegradasi secara termal [23].

### 3. 2. Yield Hydrochar

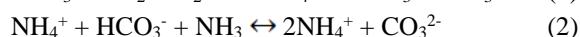
Selama proses karbonisasi hidotermal, komponen utama lignoselulosa yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin akan mengalami beberapa reaksi seperti hidrolisis, dehidrasi, polimerisasi dan kondensasi yang diaktivatori oleh ion hidronium sebagai hasil autoaktivatoris air [24].

Selulosa akan terhidrolisis membentuk beberapa oligomer serta monomer glukosa dan fruktosa. Dekomposisi dari monomer tersebut akan menghasilkan asam-asam organik seperti asam asetat, asam laktat, asam levulenat dan asam format. Oligomer juga terhidrolisis membentuk monomer disertai reaksi dehidrasi dan fragmentasi yang akan menghasilkan produk-produk larut air misalnya 1,6-anhidroglukosa, eritrosa, senyawa furfural termasuk HMF (hidroksi metil furfural). Dekomposisi senyawa furfural juga menghasilkan senyawa asam, aldehid dan fenol. Reaksi selanjutnya adalah polimerisasi atau kondensasi yang akan menghasilkan polimer larut air. Reaksi ini disebabkan oleh dehidrasi intermolekular atau kondensasi aldol. Ketika konsentrasi senyawa aromatik sudah melebihi titik supersaturasi maka akan terbentuk inti kristal yang terus berkembang

dan berikatan dengan gugus fungsi oksigen (hidroksil, karbonil, karboksilat). Permukaan *hydrochar* akan dipenuhi dengan gugus fungsi oksigen yang reaktif dibandingkan dengan gugus fungsi oksigen di dalam inti *hydrochar* [14].

Pembentukan *hydrochar* dari hemiselulosa dimulai dari pelarutan hemiselulosa pada suhu 180 °C selama proses karbonisasi. Xylan yang merupakan komponen dari polimerisasi hemiselulosa akan terhidrolisis membentuk D-xilosa dan selanjutnya terdekomposisi menjadi furfural. Senyawa ini akan mengalami polimerisasi membentuk *hydrochar*. Di sisi lain, pembentukan *hydrochar* dari lignin terjadi melalui 2 mekanisme, yaitu fraksi lignin terlarut dan tidak terlarut. Fraksi lignin yang tidak terlarut akan mengalami reaksi pembentukan *hydrochar* yang lebih cepat dibandingkan fraksi terlarut. Pada fraksi terlarut terjadi reaksi repolimerisasi antar fragmen sehingga terbentuk *hydrochar* [15].

Di sisi lain, urea akan terdekomposisi membentuk karbon dioksida dan amonia menurut reaksi berikut :



$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  hasil degradasi urea mempunyai dua peranan yaitu sebagai reaktan organik yang mengandung nitrogen serta berkontribusi terhadap pH larutan yang nantinya akan memberikan efek terhadap beberapa reaksi secara tidak langsung.

Degradasi glukosa dan fruktosa sebagai penyusun utama selulosa dan hemiselulosa dipengaruhi oleh aktivator asam dan basa. Pada kondisi asam, reaksi hidrolisis dan dehidrasi lebih dominan dimana fruktosa akan membentuk HMF dan terhidrasi membentuk asam levulenat dan asam format. Sebaliknya, jika kondisi basa maka akan terjadi reaksi fragmentasi membentuk gliseraldehid, glikolaldehid, eritros, dihidroksiaseton dan piruvaldehid [25]. Urea yang cenderung bersifat basa mendominasi reaksi fragmentasi sehingga menurunkan pembentukan *hydrochar*. Selain itu, gugus amina pada urea akan bereaksi dengan gula pereduksi sehingga terjadi reaksi Maillard. Reaksi Maillard menghasilkan polimer dan kopolimer nitrogen seperti melanoid. Peningkatan pH akan mendorong pembentukan senyawa ini sehingga dengan adanya gugus amina pada proses karbonisasi hidotermal dapat menghambat pembentukan *hydrochar* dan menurunkan *yield*. *Yield* dihitung menggunakan rumus sebagai berikut

$$\text{Yield hydrochar} = \frac{M_{\text{HC}}}{M_{\text{LAW}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Yield karbon aktif} = \frac{M_{\text{AC}}}{M_{\text{LAW}}} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana  $M_{\text{HC}}$  adalah massa *hydrochar* (gram),  $M_{\text{LAW}}$  adalah massa limbah akar wangi (gram) dan  $M_{\text{AC}}$  adalah massa karbon aktif (gram).

Sampel HC-5 memiliki *yield* paling kecil jika dibandingkan dengan HC-3 dan HC-0. Dalam hal ini, semakin besar konsentrasi urea yang digunakan maka semakin rendah *yield hydrochar* yang diperoleh sebagaimana tersaji pada Tabel 2.

Tabel 2. *Yield hydrochar* dan karbon aktif dari limbah akar wangi

| Kode Sampel | Yield (%) |
|-------------|-----------|
| HC-0        | 49,56     |
| HC-3        | 49,06     |
| HC-5        | 45,42     |
| AC-0        | 21,59     |
| AC-3        | 21,46     |
| AC-5        | 20,74     |
| AC-0P       | 28,30     |

Pada sampel karbon aktif, *yield* sampel AC-0P lebih besar jika dibandingkan dengan karbon aktif lainnya karena aktivator  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  dapat terdegradasi membentuk KOH menurut reaksi:

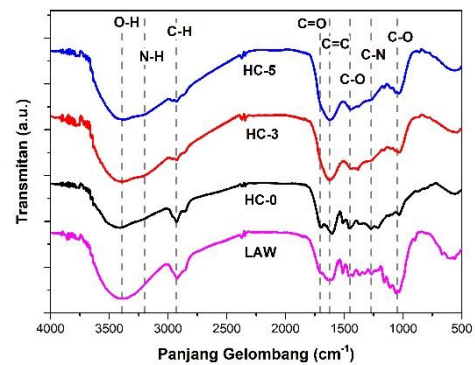


Senyawa KOH yang terbentuk merupakan aktivator reaksi oksidasi. Sehingga *yield* karbon aktif dengan aktivator lebih rendah jika dibandingkan tanpa aktivator.

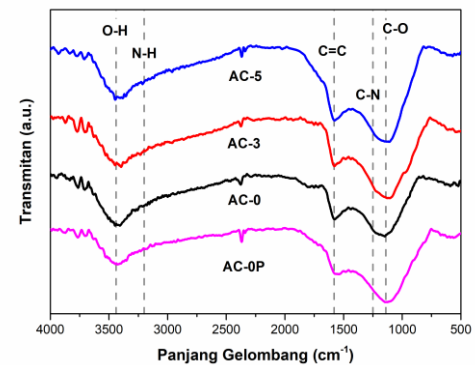
### 3. 3. Gugus Fungsi Permukaan

Karbonisasi hidrotermal juga memberikan efek perubahan struktur kimia dari LAW dan *hydrochar* yang dihasilkan, seperti terlihat dalam hasil analisa FTIR (Gambar 1). Spektrum FTIR (*fourier transform infrared spectrometer*) LAW berbeda dengan HC-3 dan HC-5 yang menandakan adanya peregangan beberapa ikatan kimia akibat reaksi aromatisasi dan heteroatom doping. Gugus fungsi oksigen terlihat pada ikatan O-H, C=O dan C-O sedangkan gugus fungsi nitrogen terlihat pada ikatan N-H dan C-N. Penambahan doping nitrogen dapat berdampak positif pada kemampuan terbasahi (*wettability*) dari karbon aktif serta peningkatan sifat elektrokimia pada aplikasi elektroda media penyimpanan energi [26].

Intensitas ikatan O-H pada HC-0, HC-3 dan HC-5 terlihat menurun jika dibandingkan dengan LAW karena adanya reaksi dehidrasi, selain itu intensitas C-O dan C-H juga menurun karena reaksi dekarboksilasi [14]. Pada saat karbonisasi hidrotermal juga terjadi reaksi aromatisasi yang terlihat dari keberadaan ikatan C=C pada sampel HC-0, HC-3 dan HC-5. Peregangan ikatan C-N terjadi pada  $1270 \text{ cm}^{-1}$  kemudian ikatan N-H dan atau O-H terjadi pada  $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$  [14], [27]-[28]. Hal ini menunjukkan adanya reaksi antara gugus fungsi nitrogen dalam urea dengan gugus fungsi oksigen yang terkandung dalam LAW selama proses karbonisasi. Senyawa antara dari reaksi tersebut adalah 1-deoksi-2-amino-1-ketosa yang selanjutnya dapat mengalami dehidrasi dan deaminasi menghasilkan gugus fungsi N pada karbon yaitu C-N dan atau N-H [29].



Gambar 1. Analisa FTIR karbon aktif LAW, HC-0, HC-3 dan HC-5

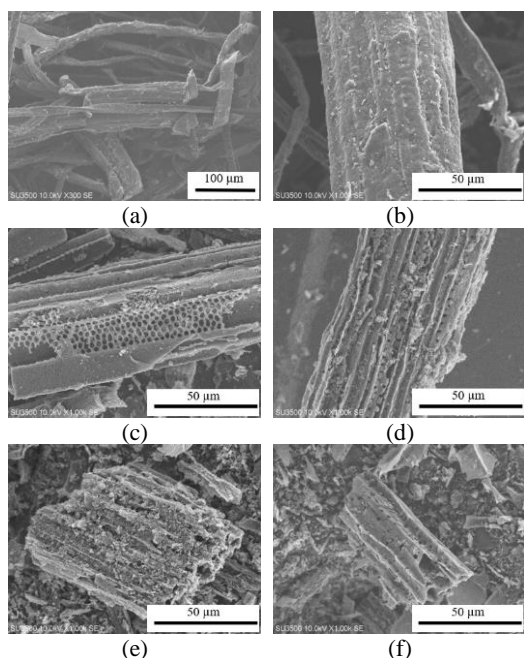


Gambar 2. Analisa FTIR karbon aktif AC-0, AC-3, AC-5 dan AC-0P

Setelah diaktivasi dengan menggunakan aktivator  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , terlihat bahwa intensitas ikatan C-O dan atau ikatan C-N ( $1000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ ) pada AC-5 meningkat jika dibandingkan dengan AC-3 dan AC0 [27]. Peningkatan juga terlihat pada ikatan C=C sampel AC-5. Sebaliknya, intensitas O-H dan atau ikatan N-H ( $3000\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ ) pada sampel AC-5 mengalami penurunan jika dibandingkan dengan sampel AC-3 dan AC-0. Hasil analisa FTIR karbon aktif dapat dilihat pada Gambar 2.

### 3. 4. Morfologi dan Komposisi Unsur

Morfologi dan komposisi unsur karbon aktif dianalisa menggunakan SEM-EDX (*scanning electron microscope-energy dispersive x-ray*). Pada Gambar 3 terlihat bahwa morfologi semua sampel karbon aktif mirip dengan LAW. Struktur LAW lebih tidak berpori (Gambar 3(a)-3(b) jika dibandingkan dengan karbon aktif (Gambar 3(c)-3(f)). Sampel AC-0P, AC-0, AC-3 dan AC-5 mempunyai struktur pori yang seragam dengan perbedaan ada pada volume pori. Pengcilan struktur pori menjadi lebih kecil terjadi pada sampel AC-3 (Gambar 3(e)) yang nantinya akan berpengaruh terhadap peningkatan luas permukaan. Pada rasio doping nitrogen terbesar yaitu sampel AC-5 (Gambar 3(f)) terlihat beberapa pori mulai tertutup. Hal ini ditegaskan dalam tren hasil analisa luas permukaan (Tabel 5).



Gambar 3. Analisa SEM karbon aktif (a)-(b) LAW, (c) AC-0P, (d) AC-0, (e) AC-3 dan (f) AC-5

Penambahan urea dengan berbagai rasio berpengaruh terhadap kandungan unsur N yang ada pada karbon aktif. Tabel 3 menyajikan hasil analisa kandungan unsur dengan menggunakan SEM-EDX. Sampel AC-5 dengan rasio urea terbesar mempunyai kandungan N paling tinggi jika dibandingkan dengan ketiga sampel lainnya. Hal ini juga menegaskan hasil analisa kualitatif FTIR (Gambar 2) yaitu peningkatan intensitas ikatan C-N seiring dengan penambahan rasio urea yang digunakan.

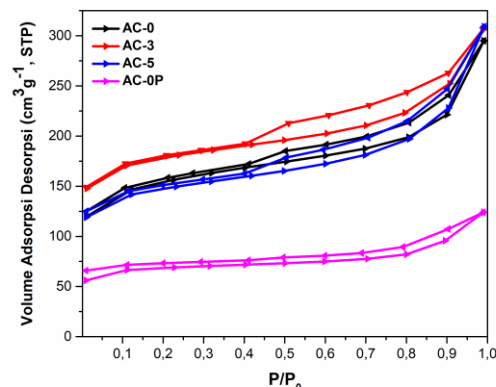
Tabel 3. Komposisi unsur karbon aktif dari limbah akar wangi

| Kode Sampel | Komposisi Unsur (%berat) |      |       |      |
|-------------|--------------------------|------|-------|------|
|             | C                        | N    | O     | S    |
| AC-0        | 85,84                    | 0,02 | 10,39 | 3,75 |
| AC-3        | 83,75                    | 2,86 | 10,99 | 2,4  |
| AC-5        | 83,66                    | 3,73 | 10,25 | 2,36 |
| AC-0P       | 88,96                    | 0,83 | 9,07  | 1,14 |

### 3. 5. Luas Permukaan dan Distribusi Pori

Untuk mendukung pembahasan lebih lanjut mengenai pori dan luas permukaan karbon aktif, dilakukan analisa dengan metode BET (*brunauer emmett teller*) yang memanfaatkan proses adsorpsi desorpsi nitrogen pada suhu 77 K. Proses fisiosorpsi nitrogen ke dalam pori-pori karbon aktif dapat digunakan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori dan distribusi ukuran pori yang diolah lebih lanjut dengan metode BJH (*barrett joyner halenda*).

Karbon aktif yang dihasilkan dominan memiliki struktur mesopori yang dibuktikan dengan grafik isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen. Jika dilihat pada Gambar 4. Karbon aktif AC-0, AC-3 dan AC-5 menunjukkan kurva isothermal tipe IV sesuai dengan klasifikasi IUPAC dengan adanya histeresis pada nilai  $P/P_0$  yaitu 0,4-0,9. Sedangkan sampel AC-0P menunjukkan kurva isothermal type I yang menunjukkan dominasi mikropori [30].



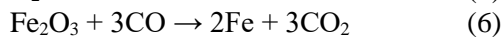
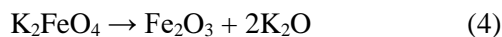
Gambar 4. Grafik isothermal adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> sampel AC-0, AC-3, AC-5 dan AC-0P

Peningkatan luas permukaan karbon aktif terhadap *hydrochar* (Tabel 4 dan 5) menunjukkan bahwa aktivator bekerja dengan baik, Luas permukaan *hydrochar* sangat kecil karena pada proses karbonisasi hidrotermal belum terbentuk banyak pori.

Tabel 4. Karakteristik fisik dari *hydrochar* limbah akar wangi

| Karakteristik                                      | Kode Sampel |        |        |
|--|-------------|--------|--------|
|  | HC-0        | HC-3   | HC-5   |
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 27,08       | 116,62 | 112,64 |
| Ukuran partikel (nm)                               | 221,58      | 51,45  | 53,27  |
| Diameter pori rata-rata (nm)                       | 17,66       | 10,54  | 10,96  |
| Volume Pori (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )     | 0,1195      | 0,3075 | 0,3088 |
| Volume Mikropori (%)                               | 0,83        | 0,41   | 0,91   |
| Volume Mesopori (%)                                | 99,17       | 99,59  | 99,09  |

Berbeda dengan *hydrochar*, penggunaan aktivator K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> berdampak positif pada peningkatan luas permukaan. Jika dilihat, AC-0P hanya memiliki luas permukaan 212,36 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dengan volume pori 0,1918 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Nilai ini jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan AC-0, AC-3 dan AC-5 sebesar 489,22 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; 552,90 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dan 463,68 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Selama proses aktivasi dengan K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, bahan ini akan bereaksi dengan atom C sesuai dengan reaksi sebagai berikut:



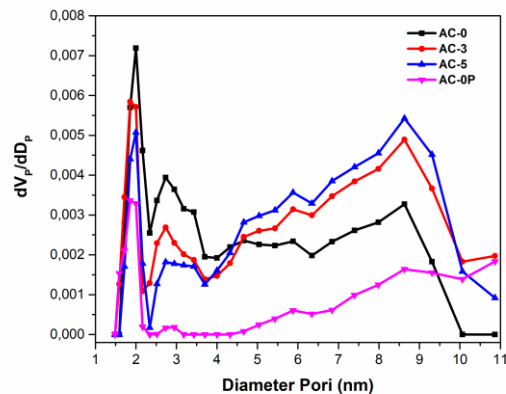
Tabel 5. Karakteristik fisik dari karbon aktif limbah akar wangi

| Karakteristik                                      | Kode Sampel |        |        |        |
|--|-------------|--------|--------|--------|
|  | AC-0        | AC-3   | AC-5   | AC-0P  |
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 489,22      | 552,9  | 463,68 | 212,36 |
| Ukuran partikel (nm)                               | 12,26       | 10,85  | 12,94  | 28,25  |
| Diameter pori rata-rata (nm)                       | 3,73        | 3,43   | 4,12   | 3,61   |
| Volume Pori (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )     | 0,4562      | 0,4737 | 0,478  | 0,1918 |
| Volume Mikropori (%)                               | 31,6        | 41,6   | 32,66  | 43,41  |
| Volume Mesopori (%)                                | 68,4        | 58,7   | 67,34  | 56,59  |

Dari keempat karbon aktif, AC-3 memiliki luas permukaan terbesar yaitu sebesar 552,90 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dengan volume pori 0,4730 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Penambahan luas permukaan terjadi karena semakin banyak K<sub>2</sub>O yang bereaksi dengan atom C sehingga menghasilkan gas CO dan CO<sub>2</sub> yang nantinya akan menguap dan membentuk struktur pori. Peningkatan luas area ini juga dikarenakan meningkatnya pembentukan mikropori. Namun ketika variasi nitrogen diperbesar justru terjadi penurunan luas permukaan seperti terlihat pada AC-5 yang hanya mempunyai luas sebesar 463,48 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Hal ini diduga karena semakin banyak nitrogen yang ditambahkan maka akan

menghambat pembentukan mikropori [31]. Penurunan luas permukaan pada HC-5 dan AC-5 dimungkinkan karena urea yang dipergunakan berlebih, sehingga dimungkinkan nitrogen yang terdoping menyumbat pori-pori yang terbentuk. Hal ini terjadi pula pada penelitian Sun, L., dkk [32].

Data grafik distribusi pori dengan metode BJH (*barrett joyner halenda*) tersaji dalam Gambar 5. Ukuran pori pada karbon aktif terdiri atas 3 jenis yaitu mikropori (< 2nm), mesopori (2-50 nm) dan makropori (>50 nm). *Hydrochar* dengan dominasi makropori berukuran 50-221 nm sedangkan karbon aktif dengan ukuran mesopori 1,5-11 nm. Makropori dengan ukuran paling besar tidak berdampak langsung terhadap luas permukaan karbon aktif. Pori jenis ini hanya sebagai tempat penampungan ion/adsorben. Lain halnya dengan mesopori. Ukuran pori yang sedang ini berfungsi sebagai akses dan jalur ion atau adsorben untuk bergerak ke daerah aktif. Mikropori dengan ukuran paling kecil mempunyai dampak langsung terhadap luas permukaan karbon aktif. Namun karena ukurannya yang kecil, mikropori mudah tertutup oleh molekul besar.



Gambar 5. Grafik distribusi pori sampel AC-0, AC-3, AC-5 dan AC-0P

Karbon aktif yang diaktivasi dengan K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> mempunyai distribusi dominan mesopori. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa pembentukan mesopori pada karbon aktif dapat diaplikasikan sebagai elektroda dalam media penyimpan energi maupun sebagai support katalis. Borisov, dkk., [9] meneliti tentang sibunit *carbon support* pada reaksi dekomposisi ammonia dengan katalis ruthenium. Keberadaan mesopore pada sibunit *carbon support* membantu proses pelepasan katalis sehingga reaksi berjalan lebih baik. Pada aplikasi elektroda, mesopori memfasilitasi pergerakan ion dengan cepat sehingga dapat meningkatkan *rate capability*. Hal ini ditemukan dalam penelitian

Hou, dkk., [17] yang mensintesis karbon aktif dari biji *black locust* dan mengaplikasikan sebagai elektroda pada superkapasitor.

#### 4. KESIMPULAN

Konversi limbah akar wangi menjadi karbon aktif dapat menjadi solusi alternatif dalam pengolahan limbah yang selama ini belum dimanfaatkan secara maksimal. Kandungan lignoselulosa yang tinggi mendukung potensi limbah akar wangi untuk disintesis menjadi karbon aktif dengan banyak bidang aplikasi.

Modifikasi heteroatom doping dilakukan dengan menambahkan urea pada saat karbonisasi hidrotermal dalam berbagai rasio (1:0, 1:3, 1:5). Penggunaan urea sebagai sumber atom nitrogen saat proses karbonisasi hidrotermal dan aktivator  $K_2FeO_4$  berhasil mendapatkan karbon aktif dengan karakteristik mesopori dan luas permukaan yang cukup besar. Penambahan urea yang berlebih menyebabkan penurunan yield *hydrochar*. Begitu pula dengan *yield* karbon aktif yang semakin menurun seiring peningkatan kandungan nitrogen doping dalam *hydrochar*. Perbandingan rasio urea terhadap luas permukaan yang optimal ada pada rasio 1:3 (AC-3) dengan  $S_{BET}$  sebesar  $552,90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dengan volume pori  $0,4737 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  dan diameter pori rata-rata  $3,43 \text{ nm}$ . Gugus fungsi nitrogen terlihat pada hasil analisa FTIR baik bahan baku, *hydrochar* maupun karbon aktif, dimana intensitas semakin tinggi seiring peningkatan rasio urea yang digunakan. Ke depannya, karbon aktif dengan ukuran mesopori bisa dijajaki untuk aplikasi elektroda dalam media penyimpan energi maupun sebagai *support catalyst*.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Hibah Kementerian Riset dan Teknologi (KEMENRISTEK) dan Badan Ristek dan Inovasi Nasional (BRIN) melalui skema World Class Research (WCR) 2021 dan dana pendamping LPPM UNPAR.

#### REFERENCES

- [1] R. F. Susanti, G. Kevin, M. Erico, Kevin, A. A. Arie, H. Kristianto and T. Handoko, "Delignification, carbonization temperature and carbonization time effects on the hydrothermal conversion of salacca peel," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, pp. 7263-7268, 2018. Doi: 10.1166/jnn.2018.15724
- [2] O. Bobleter, "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 797-841, 1994. Doi: 10.1016/0079-6700(94)90033-7
- [3] F. A. Syamani, "Rekayasa proses fibrilasi selulosa untuk penguat dan pengisi komposit polimer," Doctor. Disertasi, Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor, Bogor, pp. 1-2, 2015.
- [4] S. Gaspard, S. Altenor, E. A. Dawson, P. A. Barnes, and A. Ouensanga, "Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies," *Journal of Hazardous Material*, vol. 144, pp. 73-81, 2006. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.089
- [5] R. F. Susanti, A. A. Arie, H. Kristianto, M. Erico, G. Kevin, and H. Devianto, "Activated carbon from citric acid catalyzed hydrothermal carbonization and chemical activation of salacca peel as potential electrode for lithium ion capacitor's cathode," *Ionics*, vol. 25, pp. 3915-3925, 2019. Doi: 10.1007/s11581-019-02904-x
- [6] D. Chen, L. Yang, J. Li, and Q. Wu, "Effect of self-doped heteroatoms in biomass-derived activated carbon for supercapacitor applications," *Chemistry Select*, vol. 4, pp. 1586-1595, 2019. Doi: 10.1002/slct.201803413
- [7] A. A. Arie, Vincent, and A. Putranto, "Activated carbons from KOH-activation of salacca peels as low cost potential adsorbents for dye removal," *Advanced Materials Letters*, vol. 7, 3, pp. 226-229, 2016. Doi: 10.5185/amlett.2016.6194
- [8] C. Quan, X. Jia, and N. Gao, "Nitrogen-doping activated biomass carbon from tea seed shell for CO<sub>2</sub> capture and supercapacitor," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, pp. 1-15, 2019. Doi: 10.1002/er.5017
- [9] V. A. Borisov, K. N. Iost, V. L. Temerev, N. N. Leont'eva, I. V. Muromtsev, A. B. Arbuzov, M. V. Trenikhin, G. G. Savel'eva, N. S. Sminorva and D. A. Shlyapin, "The influence of the specific surface area of the carbon support on the activity of ruthenium catalysts for the ammonia-decomposition reaction," *Kinetics and Catalysis*, vol. 59, 2, pp. 136-142, 2018. Doi: 10.1063/5.0027083
- [10] K. Zou, P. Cai, X. Cao, G. Zou, H. Hou, and X. Ji, "Carbon materials for high-performance lithium-ion capacitor," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 21, pp. 31-39, 2020. Doi: 10.1016/j.coelec.2020.01.005
- [11] W. Si, J. Zhoua, S. Zhanga, S. Lia, W. Xinga, and S. Zhuoa, "Tunable N-doped or



- dual N, S-doped activated hydrothermal carbons derived from human hair and glucose for supercapacitor applications," *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 397-405, 2013. Doi: 10.1016/j.electacta.2013.06.065
- [12] S. Yan, J. Lin, P. Liu, Z. Zhao, J. Lian, W. Chang, L. Yao, Y. Liu, H. Liu and S. Han, "Preparation of nitrogen-doped porous carbons for high-performance supercapacitor using biomass of waste lotus stems," *Royal Society of Chemistry Advance*, vol. 8, pp. 6806-6813, 2018. Doi: 10.1039/C7RA13013A
- [13] S. Liu, Y. Cai, X. Zhao, Y. Liang, M. Zheng, H. Hu, H. Dong, S. Jiang, Y. Liu and Y. Xiao, "Sulfur-doped nanoporous carbon spheres with ultrahigh specific surface area and high electrochemical activity for supercapacitor," *Journal of Power Source*, vol. 360, pp. 373-382, 2017. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.029
- [14] M. Sevilla and A. B. Fuertez, "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose," *Carbon*, vol. 47, pp. 2281-2289, 2009. Doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.026
- [15] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, and G. Zeng, "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, 2018. Doi: 10.1016/j.rser.2018.03.071
- [16] J. He, D. Zhang, Y. Wang, J. Zhang, B. Yang, H. Shi, K. Wang and Y. Wang, "Biomass-derived porous carbons with tailored graphitization degree and pore size distribution for supercapacitors with ultra-high rate capability," *Applied Surface Science*, vol. 515, pp. 146020, 2020. Doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146020
- [17] L. Hou, Z. Hu, X. Wang, L. Qiang, Y. Zhou, L. Lv and S. Li, "Hierarchically porous and heteroatom self-doped graphitic biomass carbon for supercapacitors," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 540, pp. 88-96, 2019. Doi: 10.1016/j.jcis.2018.12.029
- [18] Y. Zhou, S. Liu, Y. Liu, X. Tan, N. Liu, and J. Wen., "Efficient removal 17-estradiol by graphene-like magnetic sawdust biochar: Preparation condition and adsorption mechanism," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, pp. 8377, 2020. Doi: 10.3390/ijerph17228377
- [19] B. Gang, F. Zhang, X. Li, B. Zhai, X. Wang, and Y. Song, "A ulva lactuca-derived porous carbon for high-performance electrode materials in supercapacitor: Synergistic effect of porous structure and graphitization degree " *Journal of Energy Storage*, vol. 33, pp. 102132, 2021. Doi: 10.1016/j.est.2020.102132
- [20] R. F. Susanti, S. Alvin, and J. Kim, "Toward high-performance hard carbon as an anode for sodium-ion batteries: Demineralization of biomass as a critical step," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 91, pp. 317-329, 2020. Doi: 10.1016/j.jiec.2020.08.016
- [21] T. Iskandar and U. Rofiatin, "Biochar characteristics based on biomass types and pyrolysis process parameters " *Jurnal Teknik Kimia*, vol. 12, 1, pp. 28-34, 2017. Doi: 10.33005/tekkim.v12i1.843
- [22] E. Mulyono, D. Sumangat, and T. Hidayat, "Peningkatan mutu dan efisiensi produksi minyak akar wangi melalui teknologi penyulingan dengan tekanan uap bertahap," *Buletin Teknologi Pascatanan Pertanian*, vol. 8, 1, pp. 35-47, 2012.
- [23] W.-H. Chen, C.-W. Wang, H. C. Ong, P. L. Show, and T.-H. Hsieh, "Torrefaction, pyrolysis and two stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin," *Fuel*, vol. 258, pp. 116-168, 2019. Doi: 10.1016/j.fuel.2019.116168
- [24] S. A. Nicolae, H. Au, P. Modugno, H. Luo, A. E. Szego, M. Qiao, L. Li, W. Yin, H. J. Heeres, N. Berge, and M. M. Titirici, "Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy," *Green Chemistry*, vol. 22, pp. 4747-4800, 2020. Doi: 10.1039/D0GC00998A
- [25] M. J. Alhnidi, P. Körner, D. Wüst, J. Pfersich, and A. Kruse, "Nitrogen-containing hydrochar: the influence of nitrogen containing compounds on the hydrochar formation," *Chemistry Open*, vol. 9, pp. 864-873, 2020. Doi: 10.1002/open.202000148
- [26] Q. Abbas, R. Raza, I. Shabbir, and A. G. Olabi, "Heteroatom doped high porosity carbon nanomaterials as electrodes for energy storage in electrochemical capacitors: A review," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 4, pp. 341-352, 2019. Doi: 10.1016/j.jsamd.2019.07.007

- [27] J. Chen, J. Yang, G. Hu, X. Hu, Z. Li, S. Shen, M. Radoz and M. Fan, "Enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 1439-1445, 2016. Doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01425
- [28] Y. Lin, Z. Chen, C. Yu, and W. Zhong, "Heteroatom-doped sheet-like and hierarchical porous carbon based on natural biomass small molecule peach gum for high performance supercapacitors," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, pp. 3389-3403, 2019. Doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05593
- [29] Q. Wu, W. Li, S. Liu, and C. Jin, "Hydrothermal synthesis of N-doped spherical carbon from carboxymethylcellulose for CO<sub>2</sub> capture," *Applied Surface Science*, vol. 369, pp. 101-107, 2016. Doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.022
- [30] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. R. Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem*, vol. 87, pp. 9-10, 2015. Doi: 10.1515/pac-2014-1117
- [31] J. Han, L. Zhang, B. Zhao, L. Qin, Y. Wang, and F. Xing., "The N-Doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption," *Industrial Crops and Product*, vol. 128, pp. 290-297, 2019. Doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.028
- [32] L. Sun, C. Tian, Y. Fu, Y. Yang, J. Yin, L. Wang and H. Fu, "Nitrogen-doped porous graphitic carbon as an excellent electrode material for advanced supercapacitors," *Chemistry European Journal*, vol. 20, pp. 564-574, 2014. Doi: 10.1002/chem.201303345