

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 ADSORPSI

Adsorpsi adalah sebuah proses yang terjadi ketika molekul dari zat cair atau gas terakumulasi pada suatu permukaan padatan/cairan, sehingga membentuk suatu lapisan tipis yang terbentuk dari molekul-molekul atau atom. Adsorpsi adalah fenomena fisik yang terjadi saat molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan dan sebagian dari molekul-molekul tadi mengembun pada permukaan padatan tersebut (Suryawan, 2004). Zat yang terakumulasi pada permukaan disebut adsorbat, sedangkan material permukaan padatan/cairan disebut adsorben. Proses adsorpsi berbeda dengan proses absorpsi, dimana proses absorpsi merupakan reaksi kimia antara molekul-molekul adsorbat dengan permukaan adsorben.



Adsorpsi

Absorpsi

Gambar 2.1 Ilustrasi perbedaan Adsorpsi vs Absorpsi
(Chemviron Carbon, 2008)

Molekul-molekul pada adsorben mempunyai gaya dalam keadaan tidak setimbang dimana gaya kohesi cenderung lebih besar daripada gaya adhesi. Gaya kohesi adalah gaya tarik-menarik antar molekul yang sama jenisnya, gaya ini menyebabkan antara zat yang satu dengan zat yang lainnya tidak dapat terikat karena molekulnya saling tolak-menolak. Gaya adhesi adalah gaya tarik-menarik antar molekul yang berbeda jenisnya, gaya ini menyebabkan antara zat yang satu dengan zat yang lainnya dapat terikat dengan baik karena molekulnya saling tarik-menarik. Ketidaksetimbangan gaya-gaya tersebut menyebabkan adsorben cenderung menarik zat-zat lain atau gas yang bersentuhan dengan permukaannya (Perwitasari, 2007).

Pada dasarnya, proses adsorpsi yang terjadi pada adsorben berlangsung melalui tiga tahap, yaitu (Arfan, 2006) :

1. Perpindahan makro, pergerakan molekul adsorbat melalui sistem makropori adsorben.
2. Perpindahan mikro, pergerakan molekul adsorbat melalui sistem mesopori adsorben.
3. *Sorption*, terikatnya molekul adsorbat pada permukaan adsorben pada dinding pori mesopori dan mikropori.

2.1.1 Jenis Adsorpsi

Berdasarkan interaksi molekular antara permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibagi menjadi 2 jenis, yaitu (Perwitasari, 2007) (Arfan, 2006) :

a. Adsorpsi Fisik (*Physisorption*)

Adsorpsi fisik merupakan adsorpsi yang terjadi karena adanya gaya *Van Der Waals*, yaitu gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Adsorpsi ini terjadi apabila suatu adsorbat dialirkan pada permukaan adsorben yang bersih. Pada adsorpsi fisik, adsorbat tidak terikat kuat pada permukaan adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari suatu bagian permukaan ke bagian permukaan lainnya, dan pada permukaan yang ditinggalkan

oleh adsorbat yang satu dapat digantikan oleh adsorbat lainnya (*multilayer*). Adsorpsi fisik memiliki ciri-ciri berikut ini :

- Proses adsorpsi terjadi pada *ambient* dengan temperatur rendah dibawah temperatur kritis dari adsorbat.
- Gaya tarik-menarik antar molekul yang terjadi adalah gaya *Van Der Waals*.
- Proses adsorpsi terjadi tanpa memerlukan energi aktivasi.
- Panas adsorpsi yang dikeluarkan rendah, $\Delta H < 20$ kJ/mol.
- Ikatan yang terbentuk dalam adsorpsi fisika dapat diputuskan dengan mudah, yaitu dengan cara pemanasan pada temperatur 150-200 °C selama 2-3 jam.
- Proses adsorpsi reversible.

b. Adsorpsi Kimia (*Chemisorption*)

Adsorpsi kimia merupakan adsorpsi yang terjadi karena terbentuknya ikatan kovalen dan ion antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben. Jenis adsorpsi ini diberi istilah absorpsi (Suryawan, 2004). Ikatan yang terbentuk merupakan ikatan yang kuat sehingga lapisan yang terbentuk adalah lapisan *monolayer*. Adsorpsi kimia memiliki ciri-ciri berikut ini :

- Proses adsorpsi terjadi pada *ambient* dengan temperatur tinggi dibawah temperatur kritis dari adsorbat.
- Interaksi antara adsorbat dan adsorben berupa ikatan kovalen.
- Proses adsorpsi memerlukan energi aktivasi yang besar.
- Panas adsorpsi yang dikeluarkan $50 < \Delta H < 800$ kJ/mol.
- Ikatan yang terbentuk dalam adsorpsi fisika dapat diputuskan dengan mudah, yaitu dengan cara pemanasan pada temperatur 150-200 °C selama 2-3 jam.
- Proses adsorpsi reversibel pada temperatur tinggi.

2.1.2 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi

Jumlah fluida yang teradsorpsi atau daya adsorpsi pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh faktor-faktor berikut ini : (Suryawan, 2004) (Arfan, 2006)

1) Jenis adsorbat

a. Ukuran molekul adsorbat

Ukuran molekul yang sesuai merupakan hal yang penting agar proses adsorpsi dapat terjadi, karena molekul-molekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul-molekul yang diameternya lebih kecil atau sama dengan diameter pori adsorben.

b. Kepolaran zat

Adsorpsi lebih kuat terjadi pada molekul yang lebih polar dibandingkan dengan molekul yang kurang polar pada kondisi diameter yang sama. Molekul-molekul yang lebih polar dapat menggantikan molekul-molekul yang kurang polar yang telah lebih dahulu teradsorpsi. Pada kondisi dengan diameter yang sama, maka molekul polar lebih dulu diadsorpsi.

2) Karakteristik adsorben

a. Kemurnian adsorben

Sebagai zat yang digunakan untuk mengadsorpsi, maka adsorben yang lebih murni memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik.

b. Luas permukaan dan volume pori adsorben

Jumlah molekul adsorbat meningkat dengan bertambahnya luas permukaan dan volume pori adsorben. Dalam proses adsorpsi seringkali adsorben diberikan perlakuan awal untuk meningkatkan luas permukaannya karena luas permukaan adsorben merupakan salah satu faktor utama yang mempengaruhi proses adsorpsi.

3) Tekanan adsorbat

Pada adsorpsi fisika, kenaikan tekanan adsorbat dapat menaikkan jumlah yang diadsorpsi. Sebaliknya pada adsorpsi kimia kenaikan tekanan adsorbat justru akan mengurangi jumlah yang teradsorpsi.

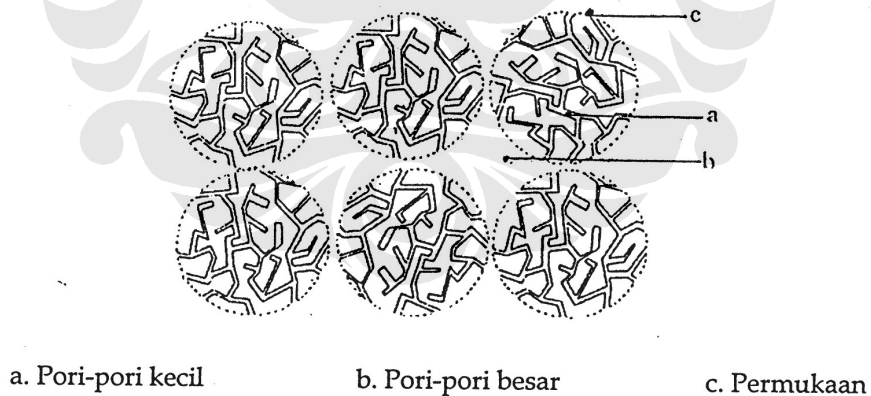
4) Temperatur Absolut

Yang dimaksud dengan temperatur absolut adalah temperatur adsorbat. Pada saat molekul-molekul gas atau adsorbat melekat pada permukaan adsorben, akan terjadi pembebasan sejumlah energi. Selanjutnya peristiwa adsorpsi ini dinamakan peristiwa eksotermis. Pada adsorpsi fisika, berkurangnya temperatur akan menambah jumlah adsorbat yang teradsorpsi dan demikian pula untuk peristiwa sebaliknya.

2.1.3 Tempat Terjadinya Adsorpsi

Proses terjadinya adsorpsi pada suatu adsorben terletak di pori-pori adsorben itu sendiri. Tempat-tempat terjadinya adsorpsi pada adsorben adalah : (Suryawan, 2004)

- Pori-pori berdiameter kecil (*Micropores* $d < 2$ nm)
- Pori-pori berdiameter sedang (*Mesopores* $2 < d < 50$ nm)
- Pori-pori berdiameter besar (*Macropores* $d > 50$ nm)
- Permukaan adsorben.



Gambar 2.2 Ilustrasi tempat terjadinya adsorpsi (Suryawan, 2004)

2.2 ADSORBEN

Adsorben dapat didefinisikan sebagai zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida (Arfan, 2006). Adsorben adalah zat atau material yang mempunyai kemampuan untuk mengikat dan mempertahankan cairan atau gas didalamnya (Suryawan, 2004). Adsorben merupakan material berpori, dan proses adsorpsi berlangsung di dinding pori-pori atau pada lokasi tertentu pada pori tersebut.

Adsorben dapat digolongkan menjadi 2 jenis, yaitu adsorben tidak berpori (*non-porous sorbents*) dan adsorben berpori (*porous sorbents*). (Arfan, 2006)

a. Adsorben tidak berpori (*non-porous sorbents*)

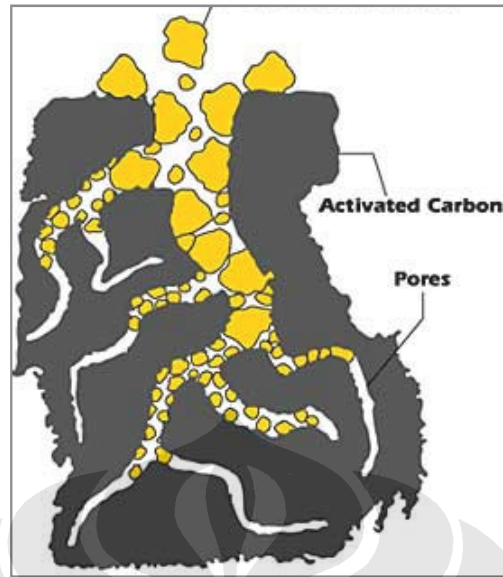
Adsorben tidak berpori dapat diperoleh dengan cara presipitasi deposit kristalin seperti BaSO_4 atau penghalusan padatan kristal. Luas permukaan spesifiknya kecil, tidak lebih dari $10 \text{ m}^2/\text{g}$ dan umumnya antara $0.1 \text{ s/d } 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Adsorben tidak berpori seperti filter karet (*rubber filters*) dan karbon hitam bergrafit (*graphitized carbon blacks*) adalah jenis adsorben tidak berpori yang telah mengalami perlakuan khusus sehingga luas permukaannya dapat mencapai ratusan m^2/g .

b. Adsorben berpori (*porous sorbents*)

Luas permukaan spesifik adsorben berpori berkisar antara $100 \text{ s/d } 1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Biasanya digunakan sebagai penyangga katalis, dehidrator, dan penyeleksi komponen. Adsorben ini umumnya berbentuk granular.

Klasifikasi pori menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) adalah :

- Mikropori : Diameter $< 2 \text{ nm}$
- Mesopori : Diameter $2 < d < 50 \text{ nm}$
- Makropori : Diameter $d > 50 \text{ nm}$



Gambar 2.3 Ilustrasi potongan adsorben jenis karbon aktif serta kondisi porinya (Jaworski, 2008)

Beberapa jenis adsorben berpori yang telah digunakan secara komersial antara lain adalah karbon aktif, zeolit, silika gel, dan *activated alumina*. Estimasi dari nilai penjualan dari jenis adsorben tersebut adalah : (Yang, 2003)

- Karbon aktif → USD 1 Milyar
- Zeolit → USD 100 Juta
- Silika gel → USD 27 Juta
- Activated Alumina → USD 26 Juta

Kriteria yang harus dipenuhi suatu adsorben untuk dapat menjadi adsorben komersial adalah (Arfan, 2006) :

- Memiliki permukaan yang besar per unit massanya sehingga kapasitas adsorpsinya akan semakin besar pula.
- Secara alamiah dapat berinteraksi dengan adsorbat pasangannya.
- Ketahanan struktur fisik yang tinggi.

- Mudah diperoleh, harga tidak mahal, tidak korosif, dan tidak beracun.
- Tidak ada perubahan volume yang berarti selama proses adsorpsi.
- Mudah dan ekonomis untuk diregenerasi.



Karbon aktif

Zeolit



Silika gel

Activated Alumina

Gambar 2.4 Jenis-jenis adsorben komersial yang telah banyak digunakan (dari berbagai sumber)

Tabel dibawah ini menginformasikan tentang karakteristik adsorben beserta kegunaan dan kerugian adsorben :

Tabel 2.1 Tipe, karakteristik, kegunaan, dan kelemahan dari jenis adsorben

Tipe	Karakteristik	Kegunaan	Kelemahan
Karbon aktif	Hidrofobik	Pemisahan polutan organik	Sulit untuk digenerasi
Zeolit	Hidrofobik, polar	Pemisahan udara, dehidrasi	Kapasitas total rendah
Silika gel	Kapasitas tinggi, hidrofilik	Pengeringan aliran gas	Pemisahan tidak efektif
<i>Activated alumina</i>	Kapasitas tinggi, hidrofilik	Pengeringan aliran gas	Pemisahan tidak efektif

Sumber : (Arfan, 2006)

Tabel 2.2 Proses adsorpsi dan adsorben yang digunakan

Separation	Adsorbent
<i>Gas Bulk Separations</i>	
Normal paraffins/isoparaffins, aromatics	Zeolite
N ₂ /O ₂	Zeolite
O ₂ /N ₂	Carbon molecular sieve
CO, CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , Ar, NH ₃ /H ₂	Activated carbon followed by zeolite (in layered beds)
Hydrocarbons/vent streams	Activated carbon
H ₂ O/ethanol	Zeolite (3A)
Chromatographic analytical separations	Wide range of inorganic and polymer resin agents

Sumber : (Yang, 2003)

Tabel 2.3 Proses adsorpsi dan adsorben yang digunakan (lanjutan)

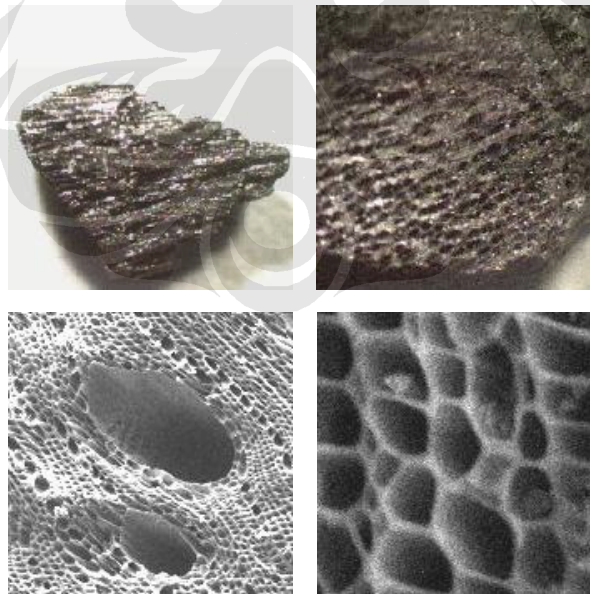
Separation	Adsorbent
<i>Gas Purification</i>	
H ₂ O/olefin-containing cracked gas, natural gas, air, synthesis gas, etc.	Silica, alumina, zeolite (3A)
CO ₂ /C ₂ H ₄ , natural gas, etc.	Zeolite, carbon molecular sieve
Hydrocarbons, halogenated organics, solvents/vent streams	Activated carbon, silicalite, others
Sulfur compounds/natural gas, hydrogen, liquefied petroleum gas (LPG), etc.	Zeolite, activated alumina
SO ₂ /vent streams	Zeolite, activated carbon
Odors/air	Silicalite, others
Indoor air pollutants—VOCs	Activated carbon, silicalite, resins
Tank-vent emissions/air or nitrogen	Activated carbon, silicalite
Hg/chlor-alkali cell gas effluent	Zeolite
<i>Liquid Bulk Separations</i>	
Normal paraffins/isoparaffins, aromatics	Zeolite
<i>p</i> -xylene/ <i>o</i> -xylene, <i>m</i> -xylene	Zeolite
Detergent-range olefins/paraffins	Zeolite
<i>p</i> -Diethyl benzene/isomer mixture	Zeolite
Fructose/glucose	Zeolite
Chromatographic analytical separations	Wide range of inorganic, polymer, and affinity agents
<i>Liquid Purifications</i>	
H ₂ /organics, oxygenated organics, halogenated organics, etc., dehydration	Silica, alumina, zeolite, corn grits
Organics, halogenated organics, oxygenated organics, etc./H ₂ O—water purification	Activated carbon, silicalite, resins
Inorganics (As, Cd, Cr, Cu, Se, Pb, F, Cl, radionuclides, etc.)/H ₂ O—water purification	Activated carbon
Odor and taste bodies/H ₂ O	Activated carbon
Sulfur compounds/organics	Zeolite, alumina, others
Decolorizing petroleum fractions, syrups, vegetable oils, etc.	Activated carbon
Various fermentation products/fermentor effluent	Activated carbon, affinity agents
Drug detoxification in the body	Activated carbon

Sumber : (Yang, 2003)

2.3 KARBON AKTIF

Karbon aktif adalah senyawa karbon yang telah diproses dengan cara diaktivasi sehingga senyawa karbon tersebut berpori dan memiliki luas permukaan yang sangat besar dengan tujuan untuk meningkatkan daya adsorpsinya (Arfan, 2006). Karbon aktif merupakan material yang unik karena material ini memiliki pori/celah/rongga dengan ukuran skala molekul (nanometer). Pori tersebut memiliki gaya *Van Der Waals* yang kuat.

Karbon aktif digunakan sebagai adsorben dengan segala kegunaan. Karbon aktif merupakan jenis adsorben yang paling banyak digunakan, baik itu dari segi aplikasi maupun volume penggunaannya dan ditambah lagi dengan penggunaan karbon aktif telah digunakan sejak 1600 S.M oleh bangsa Mesir untuk tujuan pengobatan. Pada abad ke-13, bangsa Jepang telah menggunakan karbon aktif untuk pemurnian air sumur mereka (Suzuki, 1990). Karbon aktif (*activated charcoal*) secara komersial telah digunakan pada industri pembuatan gula di Inggris pada tahun 1794. Pada perang dunia pertama, karbon aktif telah dikembangkan sebagai *gas purifier*, yaitu sebagai penyaring udara/*filter* pada masker yang digunakan para prajurit untuk menghindari terhirupnya gas beracun.




Gambar 2.5 Gambar pembesaran permukaan karbon aktif (Kvech, et al., 1998)



Karbon aktif bersifat hidrofobik, yaitu molekul pada karbon aktif cenderung tidak bisa berinteraksi dengan molekul air. Luas permukaan (*surface area*) adalah salah satu sifat fisik dari karbon aktif. Karbon aktif memiliki luas permukaan yang sangat besar $1.95 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$, dengan total volume pori-porinya $10.28 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ dan diameter pori rata-rata 21.6 \AA , sehingga sangat memungkinkan untuk dapat menyerap adsorbat dalam jumlah yang banyak (Martin, 2008).

Karbon aktif tidak menyerap secara optimal pada bahan-bahan kimia tertentu seperti alkohol, glikol, amonia, logam, dan bahan-bahan non-organik seperti lithium, sodium, besi, timah, arsenik, florin, dan *boric acid*. Karbon aktif juga tidak menyerap secara optimal pada iodine, padahal faktanya zat ini digunakan untuk menentukan suatu nilai sifat fisik (*physical properties*) dari karbon aktif yaitu *Iodine Number* (mg/g) sebagai indikator nilai total luas permukaan berdasarkan pada standar metode pengujian ASTM D28 (Wikipedia Contributors, 2008).

2.3.1 Klasifikasi Karbon Aktif

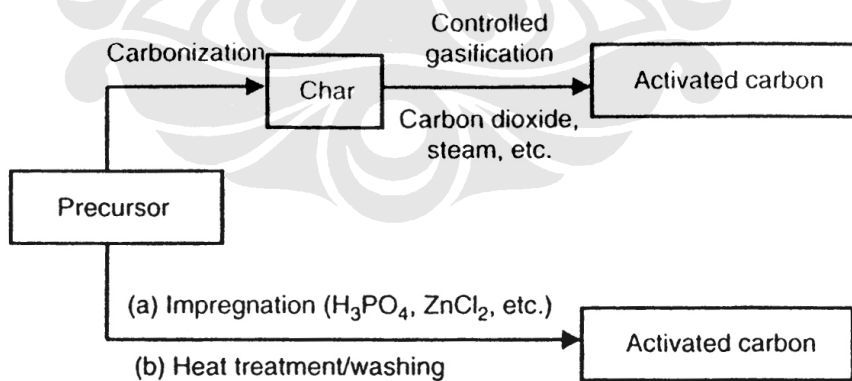
Tabel 2.4 Klasifikasi karbon aktif berdasarkan bentuknya

Jenis Karbon Aktif	Ukuran mm	Kegunaan	Bentuk
<i>Powdered Activated Carbon</i> (PAC)	< 0.18	Digunakan pada fasa gas	

<i>Granular Activated Carbon (GAC)</i>	0.2 - 5	Digunakan pada fasa cair dan gas	
<i>Extruded Activated Carbon (EAC)</i>	0.8 - 5	Digunakan pada fasa gas	

Sumber : (Martin, 2008)

2.3.2 Proses Pembuatan Karbon Aktif



Gambar 2.6 Skema pembuatan karbon aktif secara umum (Marsh, et al., 2006)

Gambar 2.6 menjelaskan secara skematis proses pembuatan karbon aktif secara umumnya. Ada 2 metode yang digunakan, yaitu metode aktivasi fisika (*physical/thermal activation*) dan aktivasi kimia (*chemical activation*)

Pada prinsipnya pembuatan karbon aktif terdiri atas tiga proses sebagai berikut (Martin, 2008) :

1. Pemilihan bahan dasar

Karbon aktif bisa dibuat dari berbagai macam bahan, selama bahan tersebut mengandung unsur karbon seperti batubara, tempurung kelapa, kayu, sekam padi, tulang binatang, kulit biji kopi, dan lain-lain. Pemilihan bahan dasar untuk dijadikan karbon aktif harus memenuhi beberapa kriteria yaitu unsur inorganik yang rendah, ketersediaan bahan (tidak mahal dan mudah didapat), memiliki *durability* yang baik, dan mudah untuk diaktivasi.

2. Karbonisasi

Karbonisasi adalah suatu proses pirolisis pada suhu 400-900 °C. Pirolisis adalah suatu proses untuk merubah komposisi kandungan kimia dari bahan organik dengan cara dipanaskan dalam kondisi tidak ada kandungan udara sekitar. Jadi, bahan dasar ``diselimuti`` gas inert untuk mencegah bahan terbakar karena adanya udara sekitar. Biasanya gas nitrogen (N₂) dan argon (Ar) digunakan pada proses karbonisasi. Tujuan karbonisasi untuk menghilangkan zat-zat yang mudah menguap (*volatile matter*) yang terkandung pada bahan dasar. Bahan dasar yang telah melalui proses karbonisasi sudah memiliki pori-pori.

3. Aktivasi

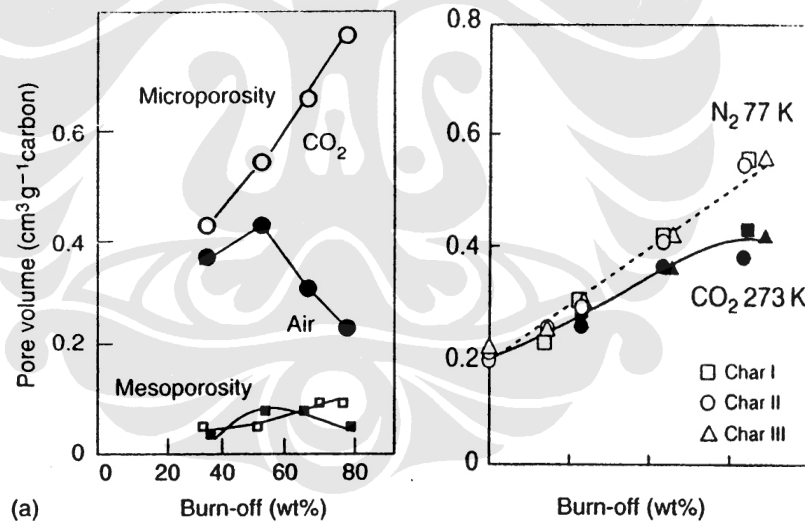
Aktivasi adalah bagian dalam proses pembuatan karbon aktif yang bertujuan untuk membuka atau menciptakan pori yang dapat dilalui oleh adsorbat, memperbesar distribusi dan ukuran pori serta memperbesar luas

permukaan karbon aktif dengan proses *heat treatment* pada temperatur 800-1200 °C. Terdapat 2 metode aktivasi, yaitu :

a. Aktivasi Fisika

Bahan dasar dari karbon aktif diaktivasi menggunakan *activating agent* dari gas CO₂ atau *steam* pada suhu 800-1200 °C. Faktor-faktor yang mempengaruhi karakteristik/sifat dari karbon aktif yang dihasilkan proses aktivasi fisika antara lain adalah bahan dasar, laju aliran kalor *furnace*, laju aliran gas, proses karbonisasi sebelumnya, temperatur pada saat proses aktivasi, *activating agent* yang digunakan, lama proses aktivasi, dan alat yang digunakan (Marsh, et al., 2006).

Penelitian telah dilakukan dengan menggunakan bahan dasar biji zaitun dan kulit kacang almond dengan menggunakan beberapa variasi perlakuan karbonisasi dan aktivasi. Hasil yang didapat pada gambar grafik dibawah.



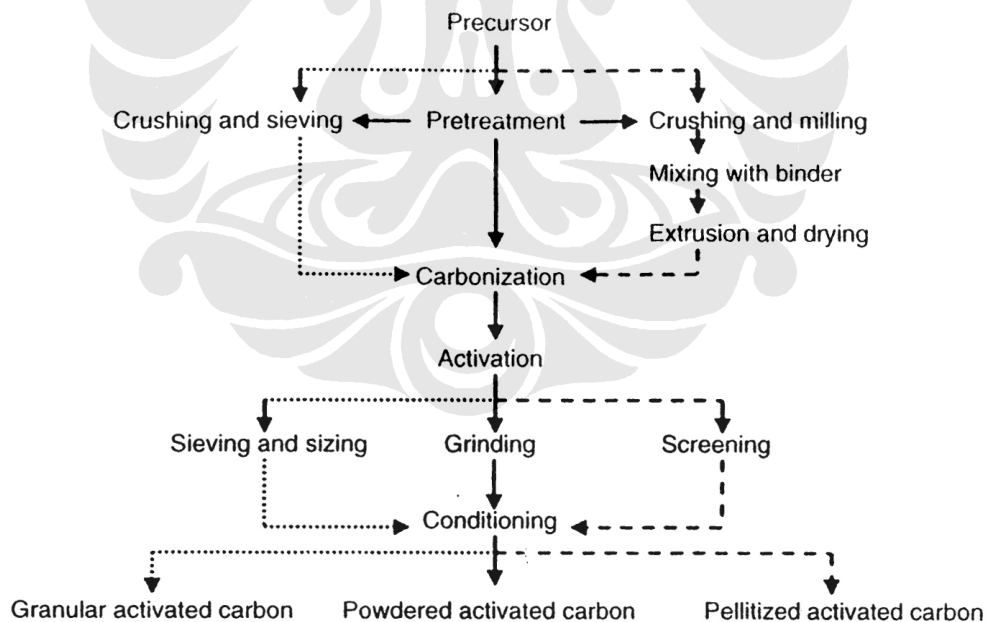
Gambar 2.7 Volume pori fungsi dari *burn-off* (Marsh, et al., 2006)

Dari grafik diatas dapat diketahui bahwa volume pori yang didapat akan bertambah seiring dengan bertambah banyaknya *burn-off*. Untuk mengkarakterisasi hasil pembuatan karbon aktif dapat dilakukan dengan pendekatan secara mikroskopik dan makroskopik. Pendekatan secara makro dapat dilakukan dengan mengetahui nilai *burn-off* tadi.

Burn-off adalah presentase massa bahan dasar batubara yang hilang setelah dilakukannya proses karbonisasi dan aktivasi. Massa yang hilang karena *volatile matter* (bahan yang mudah menguap) yang terkandung bahan dasar menguap setelah dilakukannya proses karbonisasi dan aktivasi.

$$\text{burn-off} = \frac{\text{massa awal} - \text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100 \%$$

Gambar 2.z menjelaskan secara skematis mengenai prosedur yang dilakukan untuk membuat karbon aktif dengan aktivasi fisika. Bahan dasar sebelum dikarbonisasi dilakukan *pretreatment* berupa penyeragaman ukuran dan bentuk untuk mendapatkan bentuk karbon aktif yang diinginkan, dilanjutkan dengan proses karbonisasi, proses aktivasi, *screening*, dan akhirnya hasil karbon aktif yang berbentuk *granular*, *powder*, maupun *extruded*.



Gambar 2.8 Skema pembuatan karbon aktif dengan metode aktivasi fisika
(Marsh, et al., 2006)

b. Aktivasi Kimia

Bahan dasar direndam terlebih dahulu pada *activating agent* berupa bahan kimia tertentu yang bersifat asam (misalnya : *phosphoric acid* H_3PO_4), basa (*potassium hydroxide* KOH, *sodium hydroxide* NaOH). Proses dilanjutkan dengan proses karbonisasi, dan kemudian hasil proses karbonisasi tersebut didinginkan lalu dicuci dengan tujuan menghilangkan atau membuang *activating agent* yang sebelumnya telah bercampur pada bahan dasar.

2.3.3 Karakterisasi Karbon Aktif

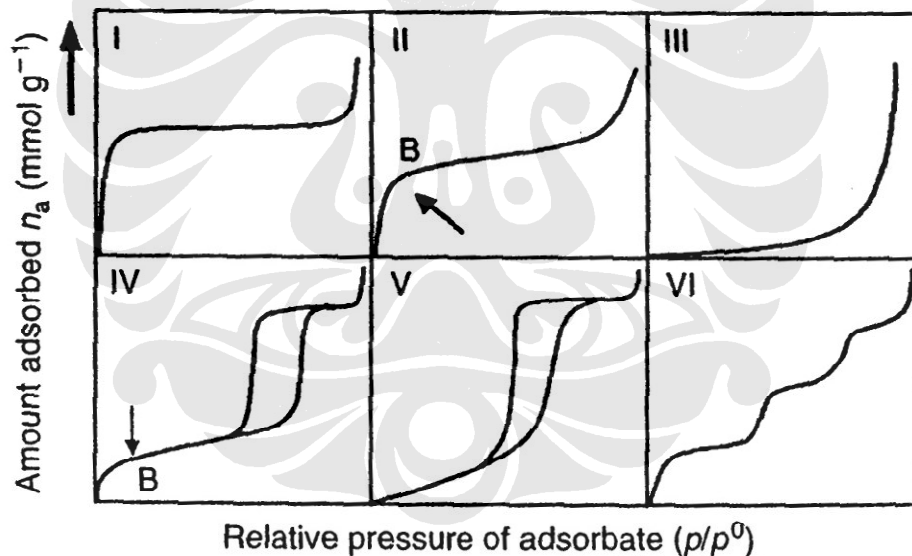
Karakterisasi dari suatu adsorben khususnya karbon aktif dapat dilakukan dengan teknik-teknik yang tersedia pada tabel 2.

Tabel 2.5 Teknik dan metode untuk karakterisasi karbon aktif

Method	Information provided
Boehm titration	Surface oxygen functionality
Computer simulation	pK_a of functional groups
Electron energy-loss spectroscopy	Bonding states and band gaps
Electron spin resonance or electron paramagnetic resonance	Free spins and dangling bonds
Electrophoresis	Separation – analysis
Flow adsorption	Average polarity
Fourier transform infrared spectroscopy	Surface group functionality
Gas adsorption	Surface areas and energetics, pore-size distributions
Immersion calorimetry	Surface areas and energetics
Inverse gas chromatography	Average acidity
Magneto-resistance	Electronic properties
Nuclear magnetic resonance	Molecular structure, atom groups
Potentiometric titration	pK_a of functional groups
Scanning electron microscopy	Surface characterizations
Scanning tunneling microscopy	Atomic scale structure
Small angle X-ray scattering	Total surface area including closed porosity, pore sizes
Temperature programmed desorption	Surface functionalities mainly for oxygen
Transmission electron microscopy	Fringe imaging, diffraction, light and dark field
X-ray absorption fine structure	Atomic distances and coordination chemistry
X-ray diffraction (wide-angle X-ray diffraction)	Crystallite sizes, carbon-carbon distribution functions
X-ray photoelectron spectroscopy	Identification of surface functional groups

Dari tabel diatas dapat diketahui bahwa untuk mencari karakteristik dari karbon aktif yaitu berupa luas permukaan (*surface area*) dapat dilakukan dengan metode adsorpsi gas.

Percobaan metode adsorpsi gas yang paling umum adalah menentukan hubungan jumlah gas teradsorpsi (pada adsorben) dan tekanan gas. Pengukuran ini dilakukan pada suhu tetap, dan hasil pengukuran digambarkan dalam grafik dan disebut adsorpsi isoteremis (Sholehah, 2008). Adsorpsi isoteremis adalah hubungan antara jumlah gas dari adsorbat yang terserap pada setiap massa adsorben dengan tekanan gas yang diberikan pada temperatur konstan. Adsorpsi isoteremis dapat dihitung dengan mengukur tekanan adsorbat pada saat awal (sebelum terjadi kesetimbangan) dan pada saat terjadinya kesetimbangan (Arfan, 2006). Hasil penggambaran kurva antara jumlah gas yang teradsorpsi dengan tekanan gas dalam keadaan isoteremis menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) dapat dibagi menjadi 6 jenis, seperti gambar berikut : (Marsh, et al., 2006)



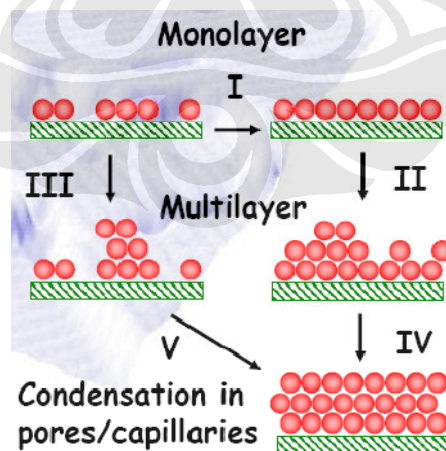
Gambar 2.9 Klasifikasi adsorpsi isoteremis IUPAC

Penjelasan Bentuk Kurva :

- Kurva tipe I → Tipe ini disebut *Langmuir Isotherm*, menggambarkan adsorpsi satu lapis (*monolayer*). Banyaknya adsorbat mendekati harga pembatas saat P/P_0 . Tipe ini biasanya diperoleh dari adsorben berpori

micropore. Kurva jenis ini biasanya diperoleh dari adsorben karbon aktif dan zeolit *molecular sieve*.

- Kurva tipe II → Tipe ini adalah bentuk normal isotermis pada adsorben tak berpori atau adsorben yang hanya memiliki *makropori*. Titik B mengindikasikan tekanan relatif saat pelapisan *monolayer* selesai.
- Kurva tipe III → Tipe ini menunjukkan tipe kuantitas adsorben semakin tinggi saat tekanan relatif bertambah. Tidak adanya titik B seperti pada tipe II disebabkan karena interaksi adsorbat-adsorbat yang lebih kuat dibanding adsorben-adsorben. Sama seperti tipe II, jumlah lapisan pada permukaan adsorben tidak terbatas (*multilayer*).
- Kurva tipe IV → Tipe ini hampir sama dengan tipe II pada rentang tekanan relatif rendah sampai menengah. Kurva jenis ini dihasilkan dari padatan adsorben berukuran *mesopore*.
- Kurva tipe V → Tipe ini hampir sama dengan tipe III, dihasilkan dari interaksi yang rendah antara adsorben dengan adsorbat. Tipe V ini juga ditunjukkan oleh pori dengan ukuran sama seperti tipe IV.
- Kurva tipe VI → Tipe ini mengindikasikan permukaan adsorben yang memiliki struktur pori yang sangat seragam (*extremely homogeneous*).



Gambar 2.10 Ilustrasi terbentuknya lapisan *monolayer* dan *multilayer* di permukaan adsorben (Osborne, 2004)

2.3.4 Luas Permukaan (Surface Area) Karbon Akif

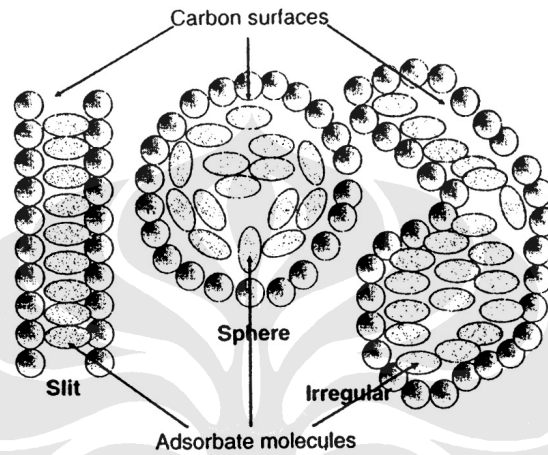
Luas permukaan dari material berpori atau adsorben adalah suatu cara yang tepat untuk menyatakan kapasitas adsorpsi dari material berpori itu sendiri. Luas permukaan adsorben secara esensial tidak dinyatakan dalam bentuk makro, disini maksudnya tidak seperti menyatakan luas permukaan suatu bidang permukaan. Hal ini dikarenakan proses adsorpsi itu sendiri terjadi pada permukaan berukuran atom/molekul. Permukaan pori, khususnya mikropori yang berukuran < 2 nm sampai saat ini belum bisa dibuktikan dimensi dan bentuk aslinya melalui cara visual (Marsh, et al., 2006).

Beberapa sistem pengujian telah dikembangkan untuk menentukan luas permukaan. Salah satunya adalah pengujian luas permukaan dengan adsorpsi gas dari model isotermis *Langmuir* (1918) dan model isotermis *Brunauer, Emmett, and Teller (BET)* (1938). Beberapa sistem komersial juga telah tersedia untuk menentukan luas permukaan absolut dari suatu adsorben. Penentuan luas permukaan yang selama ini biasa digunakan adalah menggunakan perhitungan dengan model adsorpsi isotermis seperti *Langmuir* atau *BET*. Dengan metode ini, sejumlah adsorbat yang teradsorpsi oleh suatu adsorben sebagai fungsi tekanan ditentukan secara gravimetrik ataupun volumetrik dan luas permukaan material tersebut kemudian dihitung dengan kedua model adsorpsi isotermis tersebut. Penentuan luas permukaan dari adsorben dengan metode tersebut biasanya menggunakan gas nitrogen (N_2) (Perwitasari, 2007).

Metode adsorpsi gas yang biasa digunakan untuk mencari luas permukaan adalah metode BET. Metode ini dikembangkan oleh Stephen Brunauer, Paul Emmet, dan Edward Teller (BET) pada tahun 1938. Metode ini menggunakan gas N_2 pada temperatur 77 K untuk menentukan kapasitas permukaan. Metode ini memprediksikan nilai dari luas permukaan pada lapisan monolayer (*monolayer coverage*). Jadi, sebenarnya metode BET ini tidak memprediksikan nilai sesungguhnya luas permukaan adsorben, melainkan hanya memprediksikan *monolayer*

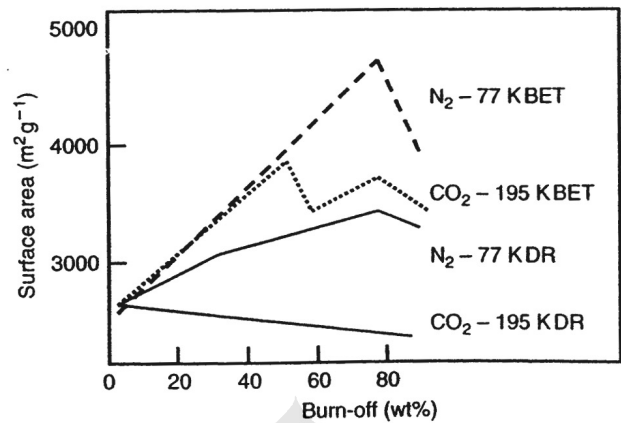
coverage yang terjadi di permukaan, biasanya menggunakan satuan mmol/g (Marsh, et al., 2006).

Gambar dibawah menjelaskan mengapa luas permukaan aktual dari pori tidak dapat diukur.



Gambar 2.11 Ilustrasi dari *coverage* permukaan pori adsorben (Marsh, et al., 2006)

Dengan menggunakan jenis adsorbat yang berbeda ukurannya, maka nilai luas permukaan akan berbeda pula. Luas permukaan menggunakan adsorbat gas N_2 berbeda bila kita menggunakan gas CO_2 atau metana. Jadi luas permukaan dari suatu adsorben tidak memiliki nilai yang pasti (Marsh, et al., 2006).



Gambar 2.12 Luas permukaan adsorben dengan metode pengukuran yang berbeda, (Marsh, et al., 2006)

Persamaan Langmuir :

$$\frac{p/p^0}{n^a} = \frac{1}{bn_m^a} + \frac{p/p^0}{n_m^a} \dots\dots\dots(4.1)$$

Persamaan BET :

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p^0} \dots\dots\dots(4.2)$$

Persamaan Dubinin-Radushkevich (DR Equation) :

$$W = W_0 \exp \left[\left(-BT/\beta (\log^2(p^0/p)) \right) \right] \dots\dots\dots(4.3)$$

Beberapa persamaan diatas digunakan untuk memprediksikan kapasitas *monolayer coverage*. Kapasitas *monolayer coverage* dalam satuan mmol/g bisa dikonversikan ke dalam bentuk luas permukaan dengan satuan m²/g. Persamaan 4.4 adalah cara untuk mengkonversikan kapasitas adsorpsi dari satuan mmol/g atau mol/g, atau g/g menjadi luas permukaan dengan satuan m²/g.

$$A_s = n_m^a \cdot N_a \cdot a_m \dots\dots\dots(4.4)$$

Dimana :

→ A_s = Luas permukaan, m²/g

→ n_m^a = *Surface coverage*, mol

$$n_m^a = \frac{\text{Jumlah molekul yang terserap}}{\text{Berat molekul}}$$

- Jumlah molekul yang terserap dalam satuan massa
- Berat molekul adsorbat untuk CO₂ = 44 g/mol (Wikipedia Contributors, 2008)

→ N_a = Bilangan Avogadro

Bilangan Avogadro (lambang: L , atau N_a), juga dinamakan sebagai tetapan Avogadro atau konstanta Avogadro, adalah banyaknya "entitas" (biasanya atom atau molekul) dalam satu mol. Perkiraan terbaik terakhir untuk angka ini adalah : $N_a = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Wikipedia Contributors, 2008)

→ a_m = Luas molekul, nm²

Nilai ini bisa diketahui dari nilai koefisien *Van der Waals* (b) dimana nilai b adalah indikasi volume molekul. Bila molekul diasumsikan berbentuk bola, maka nilai luas dari bola dapat diketahui (Anonymous, 2001). Luas permukaan molekul dari beberapa jenis molekul dapat dilihat pada tabel 2.1.

Tabel 2.6 Nilai luas permukaan dari beberapa jenis molekul (Anonymous, 2001)

No	Jenis Molekul	Koefisien Van der Waals (b)	Bilangan Avogadro	V	r		Luas permukaan Molekul	
		10^{-5} m ³ /mol			10^{23} 1/mol	10^{-29} m ³	10^{-10} m	nm
1	Karbon Dioksida	4.27	6.02	7.09	2.57	0.257	8.30	0.83
2	Nitrogen	3.90	6.02	6.48	2.49	0.249	7.79	0.78
3	Water Vapor	3.05	6.02	5.07	2.29	0.229	6.59	0.66
4	Helium	2.37	6.02	3.94	2.11	0.211	5.59	0.56
5	Metana	4.28	6.02	7.11	2.57	0.257	8.30	0.83

Untuk menjadi adsorben yang efektif, karbon aktif harus memiliki luas permukaan minimal 5 m²/g (Rouquerol, et al., 1998). Tetapi untuk menjadi karbon aktif komersial, luas permukaannya adalah :

- 300 – 4000 m²/g (Yang, 2003)
- 800 – 1500 m²/g (Bansal, et al., 2005)
- 2000 m²/g (Rouquerol, et al., 1998)

2.4 BATUBARA SEBAGAI BAHAN DASAR KARBON AKTIF

Batubara adalah batuan sedimen yang dapat terbakar dan terbentuk dari endapan organik dari sisa-sisa tumbuhan lalu terbentuk melalui proses pembatubaraan (*coalification*). Unsur pembentuk utamanya adalah karbon (C), hidrogen (H), dan oksigen (O). Batubara merupakan sisa tumbuhan dari jaman pra-sejarah yang mengalami perubahan bentuk dan awalnya berakumulasi di lahan rawa dan lahan gambut. Penimbunan sedimen bersama dengan pergeseran kerak bumi (dikenal sebagai pergeseran tektonik) mengubur rawa dan gambut yang seringkali sampai ke kedalaman yang sangat dalam. Dengan penimbunan tersebut, material tumbuhan tersebut terkena suhu dan tekanan

yang tinggi. Suhu dan tekanan yang tinggi tersebut menyebabkan tumbuhan tersebut mengalami proses perubahan fisika dan kimiawi (proses *coalification*) dan mengubah tumbuhan tersebut menjadi gambut dan kemudian batubara (Arfan, 2006).

Secara ringkas ada 2 tahap proses yang terjadi pada proses *coalification*, yakni pertama adalah tahap diagenetik atau biokimia, dimulai pada saat material tanaman terdeposisi hingga lignit terbentuk. Agen utama yang berperan dalam proses perubahan ini adalah kadar air, tingkat oksidasi dan gangguan biologis yang dapat menyebabkan proses pembusukan (dekomposisi) dan kompaksi material organik serta membentuk gambut. Tahap kedua adalah tahap malihan atau geokimia, meliputi proses perubahan dari lignit menjadi bituminus dan akhirnya antrasit.

Pembentukan batubara dimulai sejak *Carboniferous Period* (periode pembentukan karbon atau batubara)– dikenal sebagai zaman batubara pertama – yang berlangsung antara 360 juta sampai 290 juta tahun yang lalu. Mutu dari setiap endapan batubara ditentukan oleh suhu dan tekanan serta lama waktu pembentukan, yang disebut sebagai ‘maturitas organik’. (Arfan, 2006)



Gambar 2.13 Skema pembentukan batubara

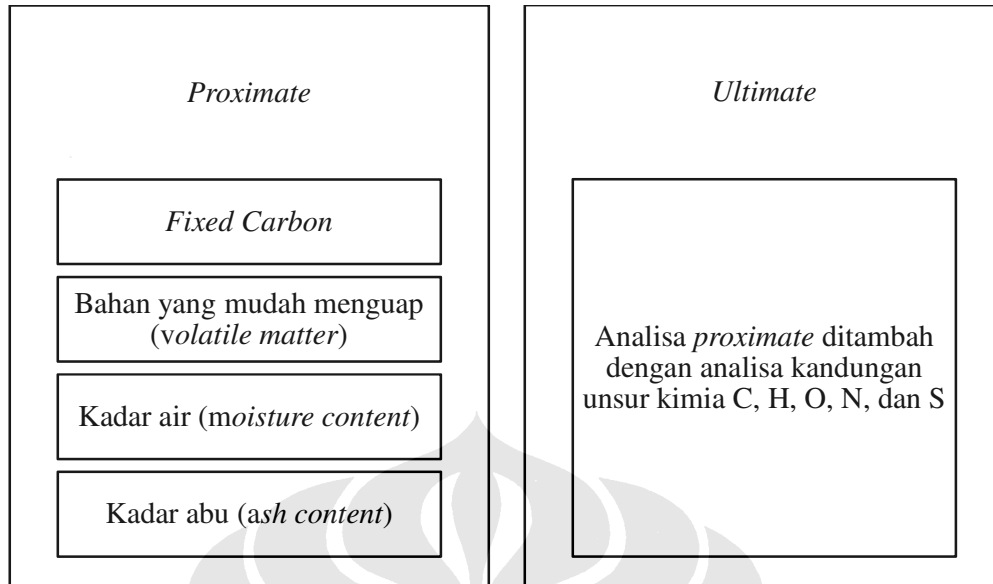
Proses awalnya gambut berubah menjadi lignit (batubara muda) atau ‘*brown coal* (batubara coklat)’ – Ini adalah batubara dengan jenis maturitas organik rendah. Dibandingkan dengan batubara jenis lainnya, batubara lignit

agak lembut dan warnanya bervariasi dari hitam pekat sampai kecoklat-coklatan. Mendapat pengaruh suhu dan tekanan yang terus menerus selama jutaan tahun, batubara muda mengalami perubahan yang secara bertahap menambah maturitas organiknya dan mengubah batubara muda menjadi batubara sub-bituminus. Perubahan kimiawi dan fisika terus berlangsung hingga batubara menjadi lebih keras dan warnanya lebih hitam dan membentuk bituminus. Dalam kondisi yang tepat, peningkatan maturitas organik yang semakin tinggi terus berlangsung hingga membentuk antrasit kemudian membentuk grafit sebagai *rank* tertinggi. Grafit sangat sulit terbakar sehingga tidak bisa dijadikan bahan bakar melainkan sebagai bahan dasar pensil ataupun pelumas.

2.4.1 Sifat (*Properties*) Batubara

Sifat (*properties*) batubara secara luas diklasifikasikan ke dalam bentuk sifat fisik (*physical properties*) dan sifat kimia (*chemical properties*). Sifat fisik batubara termasuk nilai kalor, kadar air (*moisture content*), bahan mudah menguap (*volatile matter*) dan abu (*ash content*). Sifat kimia batubara tergantung dari kandungan berbagai bahan kimia seperti karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), nitrogen (N) dan sulfur (S).

Terdapat dua metode untuk menganalisis batubara analisis *ultimate* dan analisis *proximate* (UNEP, 2006).



Gambar 2.14 Klasifikasi analisis sifat (*properties*) batubara

Analisis *ultimate* harus dilakukan oleh laboratorium dengan peralatan yang lengkap oleh ahli kimia yang trampil, sedangkan analisis *proximate* dapat dilakukan dengan peralatan yang sederhana.

- *Fixed carbon* : Bahan bakar padat yang tertinggal dalam tungku setelah bahan yang mudah menguap didistilasi. Kandungan utamanya adalah karbon tetapi juga mengandung unsur H, O, N, dan S yang tidak dibawa gas. *Fixed carbon* memberikan perkiraan kasar terhadap nilai kalor batubara.
- Bahan yang mudah menguap (*volatile matter*) : Metana (CH_4), hidrokarbon (HC), hidrogen (H), karbon monoksida (CO), dan gas-gas yang tidak mudah terbakar, seperti karbon dioksida (CO_2) dan nitrogen (N). Bahan yang mudah menguap merupakan indeks dari kandungan bahan bakar bentuk gas didalam batubara. Kandungan bahan yang mudah menguap berkisar antara 20 hingga 35%.
- Kadar abu (*ash content*): Kotoran yang tidak akan terbakar. Kandungannya berkisar antara 5% hingga 40%.
- Kadar air (*moisture content*): Berkisar antara 0,5 hingga 10%.

Berikut ini merupakan hasil *proximate analysis* dari 3 daerah penghasil batubara di Indonesia dimana batubara tersebut digunakan sebagai bahan dasar untuk dijadikan karbon aktif dalam penelitian ini. Batu bara yang berasal dari daerah Riau (RU), Kalimantan Timur (KT), dan Sumatera Selatan (SS) memiliki data sebagai berikut (Martin, 2008) :

Tabel 2.7 Hasil *proximate analysis* batubara Indonesia

No.	Batubara	<i>Inherent Moisture</i>	<i>Ash Content</i>	<i>Volatile Matter</i>	<i>Fixed Carbon</i>	<i>Total Sulphur</i>
		%	%	%	%	%
1	Riau	5.59	17.96	34.51	41.94	1.74
2	Kalimantan Timur	6.97	0.52	39.7	58.82	0.2
3	Sumatera Selatan	3.13	6.39	29.21	61.27	0.83

Sumber : PT Superintending Company of Indonesia

2.4.2 Batubara dan Penggunaannya

Batubara memiliki peranan penting dalam penggunaannya di seluruh dunia. Penggunaan yang paling penting adalah untuk membangkitkan tenaga listrik, produksi baja, pembuatan semen, dan proses industri lainnya serta sebagai bahan bakar cair. Penggunaan batubara yang penting lainnya mencakup pusat pengolahan alumina, pabrik kertas, dan industri kimia serta farmasi (Arfan, 2006).

Beberapa produk kimia dapat diproduksi dari hasil-hasil sampingan batubara dan salah satunya adalah Ter. Ter batubara yang dimurnikan digunakan dalam pembuatan bahan kimia seperti minyak kreosol, naftalen, fenol, dan benzene. Gas amoniak yang diambil dari tungku kokas digunakan untuk membuat garam amoniak, asam nitrat, dan pupuk tanaman. Ribuan produk yang berbeda memiliki komponen batubara atau hasil sampingan batubara adalah sabun, aspirin, zat pelarut, pewarna, plastik dan fiber. Batubara juga merupakan suatu bahan yang penting dalam pembuatan produk-produk tertentu (Arfan, 2006) :

- Karbon teraktivasi → digunakan pada saringan air dan pembersih udara sekitar

- Serat karbon → bahan penguat yang sangat kuat namun ringan yang digunakan pada konstruksi, sepeda gunung, dan raket tenis.
- Metal Silikon → digunakan untuk memproduksi silikon dan silan, yang pada gilirannya digunakan untuk membuat pelumas, bahan kedap air, resin, kosmetik, shampo, dan pasta gigi. Batubara juga digunakan sebagai sumber energi dalam produksi semen.

Di sejumlah negara, batubara dikonversikan menjadi bahan bakar cair dan batubara ini dapat bertindak sebagai pengganti minyak mentah. Batubara penting bagi produksi besi dan baja karena sekitar 64 % dari produksi baja di seluruh dunia berasal dari besi yang dibuat di tanur tiup yang menggunakan batubara sebagai sumber energi (Arfan, 2006).

