
MODIFIKASI GUGUS AKTIF SUATU KARBON AKTIF DAN KARAKTERISASINYA

Nani Wibowo, Jang Setiawan, Suryadi Ismadji
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UKWMS
Jl. Kalijudan 37, Surabaya 60114

Naskah diterima 13 Mei 2004, dinilai 14 Mei 2004, disetujui 26 Agustus 2004

Abstrak

Makalah ini mempelajari tentang pengaruh penambahan asam oksidator terhadap sifat kimia permukaan suatu karbon aktif. Karbon aktif yang digunakan adalah karbon aktif yang terbuat dari tempurung kelapa. Pada percobaan ini, karbon aktif ditreatment dengan menggunakan oksidator asam sulfat. Proses treatment dilakukan dengan merendam karbon dalam asam sulfat pada konsentrasi dan temperatur tertentu selama empat jam. Setelah proses treatment, dianalisa sifat kimia permukaan karbon aktif dengan menggunakan metode Boehm untuk menganalisa gugus asam, dimana karbon direndam dengan larutan basa dan dititrasi balik dengan larutan asam. Sedangkan untuk analisa gugus basa, karbon direndam dengan larutan asam dan dititrasi balik dengan larutan basa. Dari hasil analisa diketahui bahwa penambahan oksidator asam sulfat memperbanyak jumlah gugus asam dan mengurangi jumlah gugus basa pada permukaan karbon aktif. Untuk mengetahui perubahan struktur pori karbon aktif, dilakukan analisa dengan menggunakan X Ray Diffraction (XRD). Dari kurva hasil analisa XRD, dapat dilihat bahwa penambahan oksidator asam sulfat tidak mempengaruhi bentuk dan ukuran pori dari karbon aktif. Analisa kemampuan penyerapan karbon aktif dilakukan melalui adsorpsi benzen pada fase gas. Dari hasil percobaan diketahui bahwa penambahan oksidator asam sulfat mengurangi kemampuan penyerapan karbon aktif terhadap benzen.

Kata Kunci: Karbon Aktif, Gugus Basa, Gugus Asam

Abstract

The effect of addition of oxidizing acid on activated carbon surface chemistry is presented in this paper. The Activated carbon used in this study was made from coconut shell. In present study, sulfuric acid was used as the oxidizing acid. In treatment process, activated carbon was impregnated in sulfuric acid solution at various concentrations and temperature for 4 h. Subsequently, the surface chemistry of activated carbon was analyzed by Boehm titration method. From the experimental results it was found that acid functional group in activated carbon increase while the base functional group decreases. In order to know the effect of oxidizing acid on the pore structure of activated carbon, the XRD analyzed were carried out. It was found that oxidizing acid gave no effect on the pore structure of activated carbon studied. The gas phase benzen adsorption experiments were also carried out in order to find the effect of oxidizing acid on activated carbon adsorption capacity.

Key Words: Activated Carbon, Base Functional Group, Acid Functional Group

1. Pendahuluan

Karbon aktif merupakan salah satu adsorben yang digunakan dalam industri pengolahan air dan industri pengolahan air limbah untuk menghilangkan warna, bau, dan polusi zat-zat organik (Abassi & Streat, 1994).

Karbon aktif telah bertahun-tahun digunakan sebagai adsorben yang selektif untuk pemisahan dan pemurnian campuran gas dan cairan. Dalam proses adsorpsi fase cairan, karbon aktif secara luas digunakan untuk pemisahan kontaminan zat-zat organik dan anorganik (Ismadji & Bhatia, 2001).

Karbon aktif dapat dibuat dari berbagai macam jenis bahan baku yang mempunyai kandungan karbon yang cukup tinggi dengan berbagai macam cara pengolahan yang berbeda-beda. Struktur kimia pada permukaan karbon dan distribusi ukuran pori sangat tergantung dari bahan baku dan metode pembuatan yang digunakan. Perbedaan struktur kimia dan distribusi ukuran pori tersebut akan memberikan sifat dan mekanisme adsorpsi yang berbeda pula.

Meskipun karbon aktif merupakan adsorben yang paling efektif untuk pemurnian dan pemisahan senyawa-senyawa gas maupun cairan, tetapi karbon aktif juga memiliki kelemahan, yaitu pada saat proses regenerasi. Pada proses regenerasi ini seringkali struktur kimia permukaan dan distribusi ukuran pori mengalami perubahan akibat oksidasi sehingga efektivitas adsorpsi juga berubah (Ismadji & Bhatia, 2001).

Pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh oksidator dan suhu terhadap perubahan struktur pori dan struktur kimia permukaan karbon aktif. Penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi oksidator dimana oksidator yang digunakan adalah H_2SO_4 .

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan asam sulfat pada berbagai macam konsentrasi dan suhu terhadap sifat kimia karbon aktif, perubahan struktur pori karbon aktif, kemampuan penyerapan karbon aktif. Sebagai molekul model untuk penyerapan, dipilih senyawa benzen karena struktur molekul benzen relatif sederhana sehingga dapat menembus struktur pori dari karbon aktif.

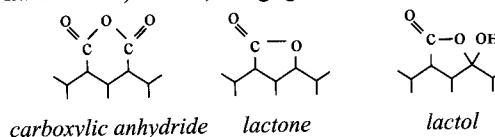
Pada penelitian ini, karbon aktif yang akan ditinjau hanya satu jenis karbon aktif saja, sedangkan oksidator yang digunakan adalah asam sulfat pada berbagai macam konsentrasi dan suhu proses oksidasi.

2. Fundamental

Sifat adsorpsi dari suatu karbon aktif sangat dipengaruhi oleh adanya gugus oksida pada permukaan karbon tersebut. Gugus oksida tersebut

Terbentuk akibat adanya adsorpsi kimia antara permukaan karbon dan oksigen yang ada di udara. Adsorpsi kimia oksigen tersebut terjadi pada suhu tinggi yaitu sekitar 300 - 420 °C. Gugus oksida tersebut juga dapat dibentuk dengan menambahkan beberapa jenis larutan oksidator seperti H_2O_2 , $NaOCl$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $AgNO_3$, HNO_3 , dan H_2SO_4 pada rentang suhu sekitar 20 - 100 °C. Oksidasi dengan HNO_3 merupakan metode yang paling sering digunakan karena sifat-sifat oksidasinya dapat dikontrol dengan mengatur suhu dan konsentrasi asam. Akan tetapi, oksidasi dengan HNO_3 juga menyebabkan beberapa masalah, yaitu menyebabkan berkurangnya luas permukaan spesifik dan porositas karbon aktif, serta lepasnya gas NO_2 selama reaksi (Boehm, 2002; Gil dkk, 1997; Jiang dkk, 2003; Moreno-Castilla dkk, 1995).

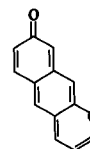
Gugus oksida pada permukaan karbon aktif ini dapat bersifat asam atau basa dan dapat ditentukan dengan mudah dengan menggunakan titrasi. Gugus oksida permukaan karbon dapat bersifat asam karena adanya pengaruh dari gugus karboksilat, laktols, dan gugus hidroksil fenol.



Gambar 1. Beberapa Gugus Oksida yang Menyebabkan Sifat Asam Permukaan Karbon

Sifat asam dari permukaan karbon ini dapat dideteksi dengan proses netralisasi yang menggunakan larutan $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , dan $NaOH$. Hal ini berdasarkan asumsi bahwa $NaHCO_3$ hanya menetralkan gugus karboksil pada permukaan karbon, Na_2CO_3 menetralkan gugus karboksil dan lakton, sedangkan $NaOH$ menetralkan gugus karboksil, lakton, serta gugus fenol.

Berlainan dengan gugus aktif yang bersifat asam yang telah diketahui dengan pasti, gugus aktif dari karbon aktif yang bersifat basa masih belum dapat dipahami secara pasti. Sifat basa dari permukaan karbon diperkirakan karena adanya ikatan pada lapisan grafit karbon. Adanya struktur pyrone pada lapisan poliaromatik dari karbon juga akan menyebabkan sifat basa tersebut.



Gambar 2. Struktur tipe Pyrone

Dengan adanya gugus yang bersifat asam dan basa ini akan mempengaruhi kemampuan adsorpsi suatu karbon aktif terhadap suatu senyawa (Boehm, 2002).

3. Metodologi

Persiapan karbon

Karbon aktif yang digunakan pada penelitian ini adalah karbon aktif berbentuk granular yang terbuat dari tempurung kelapa dengan aktivasi kimia. Karbon aktif yang digunakan berukuran ± 1 mm. Sebelum digunakan karbon aktif terlebih dahulu dicuci dengan *aquadest* untuk menghilangkan partikel-partikel halus. Kemudian karbon aktif dikeringkan dengan menggunakan vacuum drying oven selama 3 jam. Setelah pengeringan, karbon aktif disimpan dalam desikator.

Oksidasi karbon aktif

Pada proses oksidasi karbon aktif, sebanyak 12 gram karbon aktif ditambahkan ke dalam 50 ml larutan H_2SO_4 yang mempunyai konsentrasi tertentu (3,6,9, dan 12 M). Kemudian campuran didiamkan dalam oil bath selama 4 jam pada suhu tertentu (60°C, 80°C dan 100°C). Setelah itu karbon dipisahkan dari larutan asam sulfat

4. Hasil Percobaan dan Pembahasan

Dengan cara dekantasi. Kemudian karbon dibilas sampai filtratnya bebas sulfat (diuji dengan $BaCl_2$). Setelah itu karbon dikeringkan dalam vacuum drying oven selama 3 jam pada suhu 100°C.

Oksidasi karbon aktif

Pada proses oksidasi karbon aktif, sebanyak 12 gram karbon aktif ditambahkan ke dalam 50 ml larutan H_2SO_4 yang mempunyai konsentrasi tertentu (3,6,9, dan 12 M). Kemudian campuran didiamkan dalam oil bath selama 4 jam

pada suhu tertentu (60°C, 80°C dan 100°C). Setelah itu karbon dipisahkan dari larutan asam sulfat dengan cara dekantasi. Kemudian karbon dibilas sampai filtratnya bebas sulfat (diuji dengan $BaCl_2$). Setelah itu karbon dikeringkan dalam vacuum drying oven selama 3 jam pada suhu 100°C.

Analisa sifat asam (Boehm's method)

Untuk menganalisa sifat asam, masing-masing sebanyak 0,5 gram karbon dicampur dengan 50 ml larutan $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , dan $NaOH$. Kemudian campuran didiamkan selama 24 jam. Setelah itu karbon dipisahkan dari larutan dengan cara dekantasi. Larutan yang telah dipisahkan masing-masing diambil banyak 10 ml dan dititrasi dengan menggunakan 0,05 N larutan HCl yang telah distandarisasi dengan $Na_2B_4O_7$.

Analisa sifat basa

Dalam analisis sifat basa sejumlah 0,5 gram karbon aktif ditambahkan ke dalam 50 ml larutan HCl 0,05 N, kemudian campuran larutan tersebut didiamkan selama 24 jam. Setelah itu karbon dipisahkan dari larutan dengan cara dekantasi. Larutan HCl yang telah dipisahkan diambil sebanyak 10 ml dan dititrasi dengan menggunakan 0,05 N $NaOH$ yang telah distandarisasi dengan menggunakan asam oksalat.

Adsorpsi benzen pada fase gas

Untuk mengetahui kemampuan adsorpsi benzen, mula-mula sejumlah karbon dimasukkan ke dalam botol kecil lalu ditimbang secara analitis, kemudian dimasukkan benzen dalam jumlah berlebih ke dalam botol kecil yang lain. Kedua botol masing-masing berisi karbon dan benzen dimasukkan ke dalam botol vakum. Botol vakum kemudian divakumkan dan didiamkan selama 1 minggu. Setelah 1 minggu botol kecil berisi karbon ditimbang secara analitis.

Tabel 1. Equivalen Gugus-gugus Fungsional Karbon Aktif tanpa Treatment

Equivalen per gram karbon aktif			
Gugus karboksil	Lakton	Gugus fenol	Sifat basa
0.0104	0.0000	0.0000	0.0638

Tabel 2. Equivalen Gugus-gugus Fungsional Karbon Aktif dengan *Treatment* pada Suhu Oksidasi 80 °C

Equivalen per gram karbon aktif				
M H ₂ SO ₄	Gugus karboksil	Lakton	Gugus fenol	Sifat basa
3	0.0998	0.0254	0.0000	0.0000
6	0.0902	0.0398	0.0000	0.0000
9	0.1008	0.0379	0.0000	0.0000
12	0.1133	0.0494	0.0000	0.0000

Tabel 3. Equivalen Gugus-gugus Fungsional Karbon Aktif dengan *Treatment* pada Suhu Oksidasi 80 °C

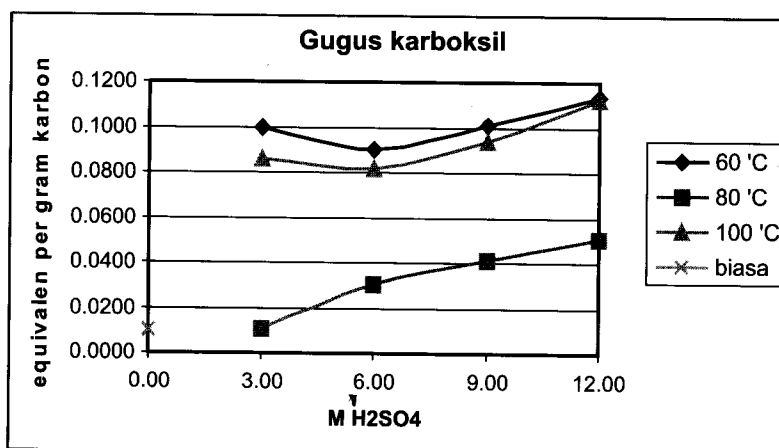
Equivalen per gram karbon aktif				
M H ₂ SO ₄	Gugus karboksil	Lakton	Gugus fenol	Sifat basa
3	0.0108	0.0782	0.0000	0.0184
6	0.0304	0.0899	0.0000	0.0148
9	0.0411	0.0821	0.0000	0.0000
12	0.0508	0.0831	0.0000	0.0366

Tabel 4. Equivalen Gugus-gugus Fungsional Karbon Aktif dengan *Treatment* pada Suhu Oksidasi 100 °C

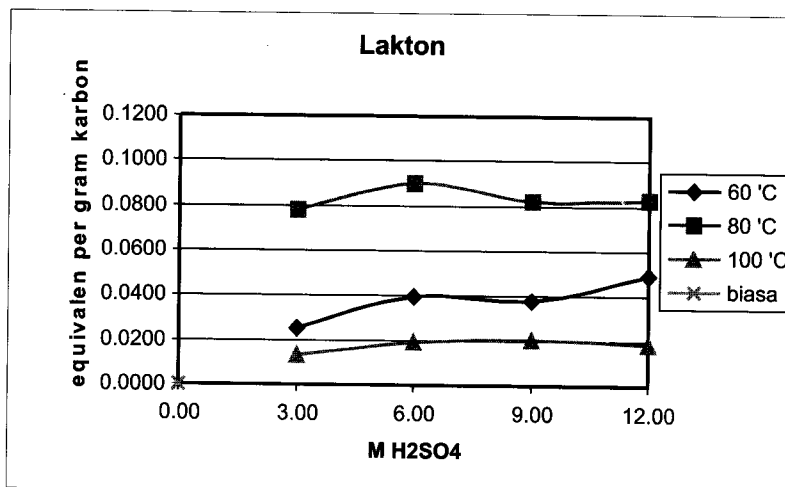
Equivalen per gram karbon aktif				
M H ₂ SO ₄	Gugus karboksil	Lakton	Gugus fenol	Sifat basa
3	0.0858	0.0135	0.0000	0.0669
6	0.0819	0.0194	0.0000	0.0638
9	0.0937	0.0204	0.0000	0.0592
12	0.1125	0.0184	0.0000	0.0437

Tabel 5. Volume Pori Karbon Aktif Sebelum dan Sesudah *Treatment*

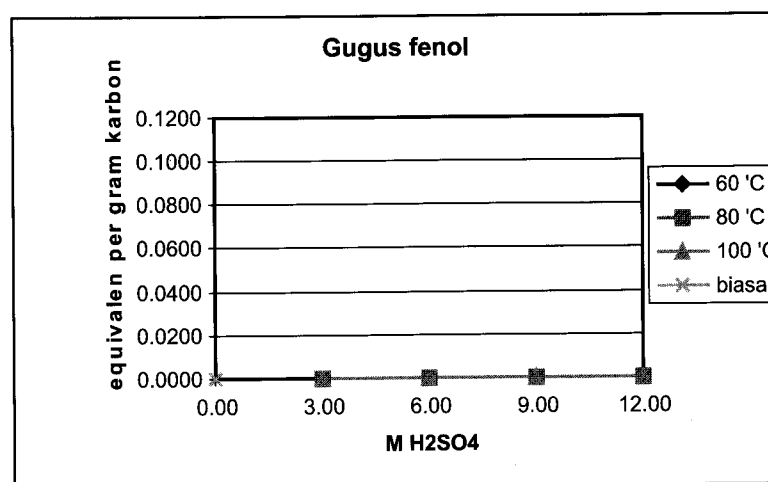
Suhu oksidasi (°C)	M H ₂ SO ₄ (mol / lt)	Volume pori (cm ³ / gr karbon)
Tanpa <i>treatment</i>		0.3644
60 °C	3	0.1257
	6	0.1009
	9	0.1775
	12	0.3807
80 °C	3	0.1431
	6	0.0624
	9	0.1569
	12	0.2980
100 °C	3	0.3857
	6	0.4555
	9	0.2753
	12	0.2664



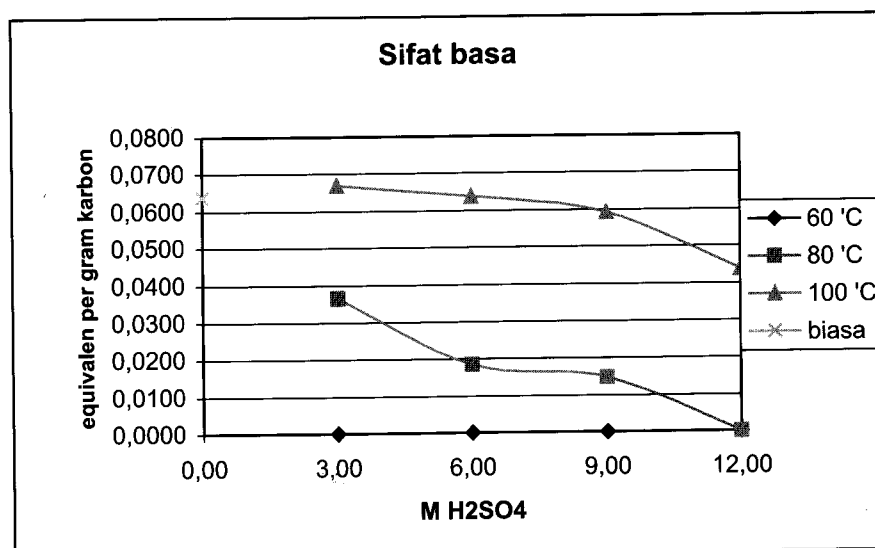
Gambar 3. Equivalen Gugus Karboksil Per Gram Karbon Aktif terhadap Konsentrasi H₂SO₄



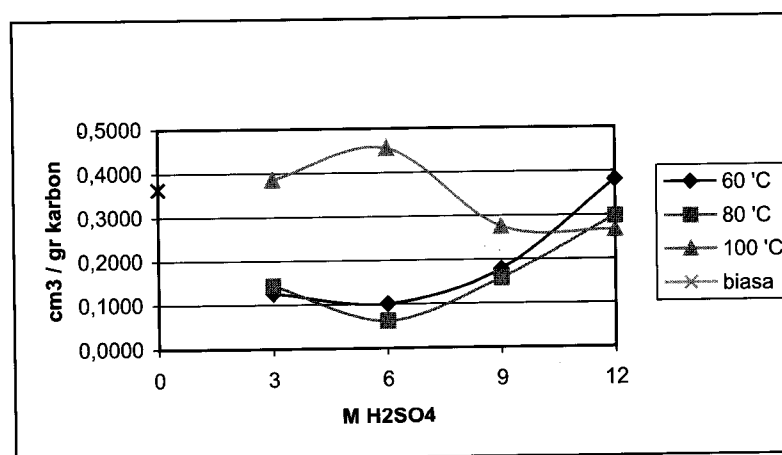
Gambar 4. Equivalen Lakton Per Gram Karbon Aktif terhadap Konsentrasi H₂SO₄



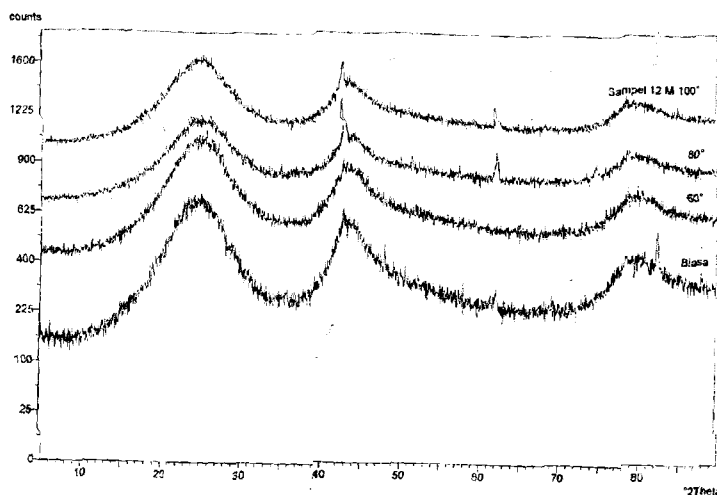
Gambar 5. Equivalen Gugus Fenol Per Gram Karbon Aktif terhadap Konsentrasi H₂SO₄



Gambar 6. Equivalen Gugus Basa Per Gram Karbon Aktif terhadap Konsentrasi H₂SO₄



Gambar 7. Volume Pori Karbon Aktif Per Gram Karbon Aktif terhadap Konsentrasi H₂SO₄



Gambar 8. Analisa *X Ray Diffraction* (XRD) Karbon Aktif

Pada proses *treatment* karbon aktif dengan menggunakan H_2SO_4 sebagai oksidator terlihat bahwa gugus asam dan gugus basa dari karbon aktif tersebut mengalami perubahan. Perubahan tersebut dapat dilihat pada gambar 3 sampai 7.

Pada gambar 3 dan gambar 4 terlihat bahwa pengaruh penambahan H_2SO_4 ini menyebabkan gugus karboksil dan lakton yang ada pada karbon aktif mengalami peningkatan yang cukup tajam, terutama pada suhu $60^\circ C$ dan $80^\circ C$. Molekul H_2SO_4 ini bersifat *hetero withdrawing atom* (Smith, 2002) sehingga penambahan H_2SO_4 ini akan menyebabkan sebagian molekul karbon yang terdapat pada karbon aktif kehilangan elektron. Kehilangan elektron pada karbon ini akan menyebabkan karbon lebih bermuatan positif (*- I effect* meningkat) (Smith, 2002). Akibatnya akan terbentuk suatu karbon yang bersifat elektrofilik. Adanya molekul oksigen dan hidrogen dalam air yang merupakan atom nukleofilik menyebabkan terbentuknya gugus karboksil dan lakton baru dalam karbon sehingga jumlah gugus karboksil dan lakton dalam karbon aktif akan meningkat.

Sebaliknya, terhadap gugus basa, proses *treatment* dengan H_2SO_4 ini cukup mempengaruhi jumlah gugus basa pada permukaan karbon aktif. Pada karbon aktif yang tidak mengalami proses *treatment*, jumlah gugus basa yang terdapat pada permukaan karbon aktif lebih banyak daripada jumlah gugus basa yang terdapat pada permukaan karbon aktif yang telah mengalami *treatment*. Semakin meningkatnya konsentrasi H_2SO_4 , jumlah gugus basa pada permukaan karbon yang telah mengalami proses *treatment* semakin berkurang. Hal ini dapat disebabkan karena gugus

basa yang terdapat pada karbon aktif bereaksi dengan H_2SO_4 selama proses *treatment* sehingga bersifat netral.

Penambahan asam sulfat meskipun merubah gugus fungsional yang terdapat dalam karbon aktif tetapi tidak merubah struktur dan ukuran pori dari karbon aktif seperti terlihat pada hasil analisa dengan menggunakan *X Ray Diffraction* (XRD). Kurva XRD dari karbon aktif mula-mula dan yang telah mengalami proses *treatment* H_2SO_4 dapat dilihat pada gambar 8. Asam sulfat yang digunakan tidak cukup kuat untuk mengoksidasi karbon yang ada sehingga tidak terjadi perubahan dari pori karbon baik pori yang berukuran mikro, meso maupun makropori.

Karbon aktif adalah adsorben yang sangat heterogen dengan ukuran pori dan gugus kimia yang sangat bervariasi. Ukuran pori dan gugus kimia ini sangat tergantung dari metode pembuatan dan bahan baku yang digunakan. Sehingga kami tidak dapat membandingkan dengan percobaan lain jika karbon yang digunakan spesifikasinya tidak sama.

Untuk menguji pengaruh perubahan gugus fungsional karbon aktif terhadap kemampuan penyerapan suatu senyawa, juga dilakukan percobaan adsorpsi fase uap dengan menggunakan benzen sebagai adsorbat.

Pada analisa adsorpsi benzen fase gas, daya serap karbon aktif yang telah mengalami proses *treatment* berkurang jika dibandingkan dengan daya serap karbon aktif yang tidak mengalami proses *treatment* terhadap adsorpsi benzen fase gas. Hal tersebut disebabkan karena benzen

bersifat non polar sedangkan karbon aktif cenderung bersifat polar. Karbon aktif cenderung bersifat polar karena adanya peningkatan gugus karboksil dan lakton setelah proses *treatment*. Gugus karboksil dan lakton bersifat polar karena adanya ikatan C O pada molekulnya. Atom O yang bersifat elektronegatif dan atom C yang bersifat elektropositif menyebabkan momen dipol yang besar dimana momen dipol merupakan hasil perkalian dari elektronegatif dan elektropositif. Momen dipol yang semakin besar menyebabkan kepolaran karbon aktif semakin besar pula, sehingga karbon aktif yang telah mengalami proses *treatment* cenderung bersifat polar.

Selain hal tersebut di atas, dapat pula dianalisa bahwa semakin meningkatnya konsentrasi H_2SO_4 , daya serap karbon terhadap benzen semakin meningkat. Hal ini disebabkan karena semakin meningkatnya konsentrasi H_2SO_4 , jumlah gugus basa yang berupa *pyrone* semakin berkurang. *Pyrene* yang bersifat sangat polar memiliki pengaruh yang cukup besar terhadap kepolaran karbon. Jadi meskipun jumlah gugus karboksil dan lakton yang bersifat polar meningkat, tetapi peningkatan kepolaran karbon aktif akibat meningkatnya jumlah gugus-gugus tersebut tidak dapat mengimbangi berkurangnya kepolaran karbon aktif akibat berkurangnya jumlah gugus *pyrene*. Hal ini menyebabkan jumlah benzen yang terserap meningkat.

5. Kesimpulan

Dari percobaan dapat disimpulkan bahwa *treatment* karbon aktif menggunakan oksidator asam sulfat mempengaruhi sifat kimia permukaan dan kemampuan adsorpsi karbon aktif terhadap benzen. Akibat *treatment* dengan menggunakan asam sulfat, jumlah gugus karboksil dan lakton meningkat sedangkan jumlah gugus basa berkurang. Perubahan jumlah gugus-gugus aktif ini berpengaruh terhadap sifat penyerapan karbon.aktif terhadap benzen.

Daftar Pustaka

- [1] Abassi, W. A. and Streat, M., 1994, "Adsorption of uranium from aqueous solution using activated carbon", *Separ. Sci. Technol.*, 29, 1217.
- [2] Boehm, H.P., 2002 "Surface oxides on carbon and their critical assessment", *Carbon*, 40, 145-149.
- [3] Gil, A.; Puente, G., de la; Grange, P., 1997, "Evidence of textural modification of an activated carbon on liquid phase oxidation *treatment*", *Microporous Mater.*, 12, 51.
- [4] Ismadji, S., & Bhatia, S. K., "Characterization

of activated carbons using liquid phase adsorption", *Carbon* 39 (2001), 1237-1250.

- [5] Jiang, Z., Liu, Y., Sun, X., Tian, Sun, F., Liang, C., You, W., Han, C., & Li, C., "Activated carbon chemically modified by concentrated H_2SO_4 for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils", *Langmuir* 19 (2003), 731-736.
- [6] Moreno-Castilla, C.; Lopez-Ramon, M. V.; Carrasco-Marin, F., 2000, "Change of surface chemistry of activated carbons by wet oxidation" *Carbon*, 38, 1995.
- [7] Smith, M. B., "Organic Synthesis", 2nd ed., 2002, McGraw Hill, Singapore.