

KAJIAN STRUKTUR ARANG-PIROLISIS, ARANG-HIDRO DAN KARBON AKTIF DARI KAYU *Acacia mangium* Willd. MENGGUNAKAN DIFRAKSI SINAR-X¹⁾

(X-Ray Diffraction Observation of Pyrolyzed-Char, Hydro-Char and Activated Carbon Made of Acacia mangium Willd. Wood)

Saptadi Darmawan¹⁾, Wasrin Syafii²⁾, Nyoman J Wistara²⁾, Akhirudin Maddu³⁾,
& Gustan Pari⁴⁾

¹⁾Mahasiswa Pascasarjana (S-3) Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor

²⁾Departemen Teknologi Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor

³⁾Departemen Fisika, Institut Pertanian Bogor

⁴⁾Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan, Bogor

e-mail: saptadi_darma@yahoo.com

Diterima 25 Februari 2014, Disetujui 6 Maret 2015

ABSTRACT

*Activated carbon has been used widely for various applications. Hydro-char which is hydrothermally carbonized from biomass could be used as an alternative precursor for activated carbon manufacture, which is commonly obtained from pyrolyzed-char. This paper observes crystalline structure of *Acacia mangium*'s pyrolyzed-char and hydro-char using XRD (X-ray diffraction). The mangium wood was carbonized in 200°C and 300°C and depth analysis was conducted based on activated carbon product. Result shows carbon maturity index and aromaticity from both precursors (conventional and alternative) tends to increase after being activated; interlayer spacing (d_{002}) is getting closer; meanwhile, crystallinity is greater; and the number, height as well as width of aromatic layers are increasing. Hydro-char exhibited crystallinity degree, maturity and aromaticity lower than those of the pyrolyzed-char obtained at 300°C carbonization, with the greater volatile content. Both types of char perform carbon structure with amorphous texture. The greatest iodine adsorption is achieved by hydro-char which was carbonized at 300°C. In general, XRD analysis on low temperature carbonization of pyrolyzed-char and hydro-char could predict the porosity of activated carbon.*

Keywords: Activated carbon, pyrolyzed-char, hydro-char, XRD analysis, mangium wood

ABSTRAK

Kegunaan karbon aktif sangat luas dan penting untuk beragam aplikasi. Arang-hidro dari biomassa yang dibuat melalui proses karbonisasi hidrotermal merupakan prekursor alternatif terhadap prekursor konvensional untuk pembuatan karbon aktif yang selama ini banyak menggunakan arang dari proses pirolisis (prekursor konvensional). Tulisan ini menganalisa struktur kristalin arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 200°C dan 300°C serta produk karbon aktif menggunakan difraksi sinar-X (XRD). Hasil penelitian menunjukkan bahwa indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon dari prekursor (baik konvensional atau alternatif) meningkat setelah diaktivasi; jarak antar lapisan *graphene* (d_{002}) semakin kecil; sementara itu derajat kristalinitas, jumlah, tinggi dan lebar lapisan aromatik semakin besar. Arang-hidro memiliki derajat kristalinitas, indeks kematangan dan tingkat aromatisasi lebih rendah dari arang-pirolisis suhu 300°C dengan kandungan bahan mudah menguap lebih tinggi. Keduanya telah

¹⁾Naskah merupakan bagian dari disertasi mahasiswa Program Doktor (S-3) pada Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor

membentuk struktur karbon bersifat amorf. Karbon aktif dari arang-hidro suhu 300°C menghasilkan daya jerap iodin tertinggi. Analisis XRD terhadap arang-pirolisis dan arang-hidro suhu rendah dapat memprediksi porositas karbon aktif yang dihasilkan.

Kata kunci: Karbon aktif, arang-pirolisis, arang-hidro, analisis XRD, kayu mangium

I. PENDAHULUAN

Pemanfaatan biomassa hutan selain untuk produk per kayu juga terindikasi kuat prospektif dikembangkan sebagai material karbon terutama karbon aktif dengan porositas tinggi. Hal ini dilatarbelakangi dari sifat biomassa yang dapat diperbaharui dan meningkatnya pemanfaatan material karbon sebagai komponen utama dari beberapa produk unggulan strategis. Kayu mangium (*Acacia mangium* Willd.) merupakan jenis potensial yang banyak dikembangkan pada hutan tanaman industri (HTI).

Proses aktivasi untuk mendapatkan karbon aktif dari biomassa dilakukan terhadap arang sebagai produk antara (prekursor). Arang umumnya diperoleh dari karbonisasi pirolisis (KP) suhu 350° - 500°C (Chuenklang et al., 2002). Karbonisasi hidrotermal (KH) dengan produk arang-hidro merupakan alternatif prekursor karbon aktif. Proses KH berlangsung dalam reaktor tertutup menggunakan media air dan tekanan dari air teruapkan (*autogenous pressure*) pada suhu rendah (Libra et al., 2011).

Karbon aktif dengan porositas dan luas permukaan tinggi dapat diperoleh melalui proses kimia menggunakan hidroksi alkali (Wang et al., 2011). Di antara hidroksi alkali yang ada (NaOH, LiOH dan KOH), KOH merupakan aktivator paling efektif yang banyak diteliti (Demiral et al. 2008; Raymundo-Pinero et al., 2005).

Perbedaan mekanisme antara KP dan KH tentunya akan menghasilkan produk karbonisasi dan aktivasi dengan sifat tertentu. Difraksi sinar-X merupakan metode dasar untuk mengetahui struktur karbon (Yoshizawa et al., 2002). Metode ini banyak digunakan dalam penentuan struktur kristalin bahan dengan kandungan karbon tinggi seperti batu bara (Manoj & Kunjomana, 2012; Sonibare et al., 2010; Takagi et al., 2004) dan beberapa bahan yang menggunakan arang/karbon (Peters, 2011).

Parameter yang dipelajari adalah derajat kristalinitas (*crystallinity*, X), jarak antar lapisan

graphene (*interlayer spacing*, d_{002}), tinggi lapisan aromatik (*crystallite size along the c axis*, L_c), lebar lapisan aromatik (*crystallite size along the lateral*, L_a), jumlah lapisan *graphene* (*aromatic layers in the stacking structure*, N), tingkat aromatisasi (*aromaticity*, f_a), indeks kematangan karbon (*carbon maturity index*, I_{26}/I_{20}) (Manoj & Kunjomana, 2012; Sonibare et al., 2010; Takagi et al., 2004; Kercher & Nagle, 2003).

Pada penelitian ini dilakukan analisis terhadap arang-pirolisis dan arang-hidro pada suhu karbonisasi 200°C dan 300°C serta karbon aktifnya. Perubahan struktur kayu menjadi produk karbonisasi dan aktivasi dipelajari untuk mengetahui hubungannya dengan porositas karbon aktif. Sebagai pendukung dilakukan juga analisis proksimat berupa penentuan kandungan bahan mudah menguap, kadar abu, karbon terikat, dan daya jerap iodin serta penetapan kandungan unsur karbon (C) menggunakan *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDX).

II. BAHAN DAN METODE

A. Bahan

Bahan baku kayu mangium (*Acacia mangium* Willd.) diperoleh dari hutan rakyat di Bogor, Jawa Barat. Bahan kimia yang digunakan di antaranya kalium hidroksida (KOH), hidrogen klorida (HCl), dan iodin.

Persiapan bahan baku dilakukan dengan memotong kayu mangium, kemudian dibuat serpih terlebih dahulu sebelum dicacah. Ukuran bahan yang dikarbonisasi adalah yang tertahan pada saringan 80 mesh.

B. Karbonisasi

Karbonisasi pirolisis (KP) dilakukan dalam reaktor pirolisis berukuran panjang 60 cm dan diameter 7 cm yang diletakkan secara horisontal dengan pemanas listrik. Karbonisasi dilakukan pada suhu 200°C dan 300°C secara terpisah selama 6 jam.

Karbonisasi hidrotermal (KH) dilakukan menggunakan digester berukuran panjang 60 cm dan diameter 21,5 cm yang dilengkapi dengan pemanas listrik. Media yang digunakan adalah air sebanyak sepertiga dari volume digester. Jumlah bahan baku yang dikarbonisasi sebesar 15% dari volume air (b/v). Karbonisasi dilakukan pada suhu 200°C dan 300°C secara terpisah selama 6 jam. Arang-hidro yang diperoleh kemudian dicuci menggunakan air di atas saringan 100 mesh sampai tingkat keasaman (pH) netral kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 103±2°C sampai beratnya konstan).

C. Aktivasi

Perangkat aktivasi menggunakan reaktor pirolisis seperti proses karbonisasi pirolisis dengan menambahkan perangkat penghasil dan penyalur uap air. Aktivasi dilakukan terhadap arang-pirolisis dan arang-hidro secara terpisah dari masing-masing suhu. Potasium hidroksida sebagai aktivator pada perbandingan KOH: arang-pirolisis atau arang-hidro masing-masing sebesar 1:3 (b/b). Sebanyak 150 g (BKO) arang-pirolisis atau arang-hidro direndam dalam 650 mL akuades yang di dalamnya telah dilarutkan KOH sebanyak 50 g. Agar arang-pirolisis atau arang-hidro terbasahi dengan sempurna maka sesekali dilakukan pengadukan dan didiamkan selama 24 jam. Setelah itu arang-pirolisis dan arang-hidro dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam, selanjutnya contoh uji tersebut dimasukkan ke dalam reaktor dan diaktivasi hingga mencapai suhu 800°C. Pada saat suhu aktivasi telah tercapai, dialirkan uap air dan kondisi tersebut dipertahankan selama 30 menit.

Karbon aktif (KA) yang dihasilkan dari prekursor arang-pirolisis atau arang-hidro dicuci dengan larutan HCl 10% dan air panas untuk menghilangkan pengotor dan menetralkan pH. Karbon aktif dari arang-pirolisis dan arang-hidro hasil pencucian kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 102±3°C sampai beratnya konstan.

D. Karakterisasi

Analisis proksimat berupa penentuan bahan mudah menguap, kadar abu dan kadar karbon terikat dilakukan terhadap kayu mangium, arang-

pirolisis, arang-hidro, dan karbon aktif (dari arang-pirolisis dan arang-hidro), sedangkan daya jerap iodin dilakukan terhadap karbon aktif (dari arang-pirolisis dan arang-hidro) menggunakan metode sesuai Standar Nasional Indonesia 01-3730 (BSN, 1995).

Analisis struktur karbon dilakukan terhadap seluruh contoh uji dalam bentuk serbuk lolos saringan 100 mesh menggunakan perangkat XRD Shimadzu 7000. Kondisi yang digunakan di antaranya: sumber radiasi berupa tembaga (Cu), energi 40kV, arus 30mA, kecepatan pemindaian 2°/menit, pencatatan data setiap 0,02° dan sudut pemindaian antara 10°-80°. Parameter yang ditetapkan adalah derajat kristalinitas (X), jarak antar lapisan karbon aromatik (d_{002}), tinggi lapisan aromatik (Lc), lebar lapisan aromatik (La), dan jumlah lapisan *graphene* (N) berdasarkan rumus Bragg dan Scherrer's (Kercher & Nagle, 2003; Iguchi, 1997) sebagai berikut:

$$X (\%) = \frac{\text{bagian kristalin}}{\text{bagian kristalin} + \text{bagian amorf}} \times 100\%$$

$$d_{002} (\text{nm}) = \lambda / 2 \sin \theta;$$

$$Lc_{(002)} (\text{nm}) = K \lambda / \cos \theta;$$

$$La_{(100)} (\text{nm}) = K \lambda / \cos \theta; \text{ dan}$$

$$N = Lc / d.$$

Dimana:

$$\lambda = 0,15406 \text{ nm (panjang gelombang radiasi Cu);}$$

$$\beta = \text{Lebar maksimum pada intensitas setengah tinggi (FWHM);}$$

$$K = \text{Konstanta, untuk } Lc=0,89 \text{ dan } La=1,9;$$

$$\theta = \text{Sudut difraksi dalam radian } (/180).$$

Parameter lain yang dapat diukur menurut (Manoj & Kunjomana, 2012; Sonibare et al., 2010) adalah indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon. Tingkat aromatisasi ditentukan berdasarkan perbandingan antara ikatan karbon alifatik dan ikatan cincin aromatik karbon berturut-turut dari luas areal pada sudut 2 di 20° (A) dan 26° (A_{002}) dengan persamaan:

$$\text{Tingkat aromatisasi (fa)} = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A}$$

Indeks kematangan karbon ditentukan berdasarkan intensitas puncak pada posisi 2 di 20° (I_{20}) dan 26° (I_{26}) dengan persamaan:

$$\text{Indeks kematangan karbon} = I_{26} / I_{20}$$

Penetapan beberapa parameter tersebut dilakukan dengan bantuan perangkat lunak XRD-6000/7000 versi 5.21.

Perangkat *scanning electron microscope* (SEM) EVO 50 yang dipasangkan dengan perangkat *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDX) digunakan untuk melihat morfologi dan menentukan kandungan karbon relatif (wt%).

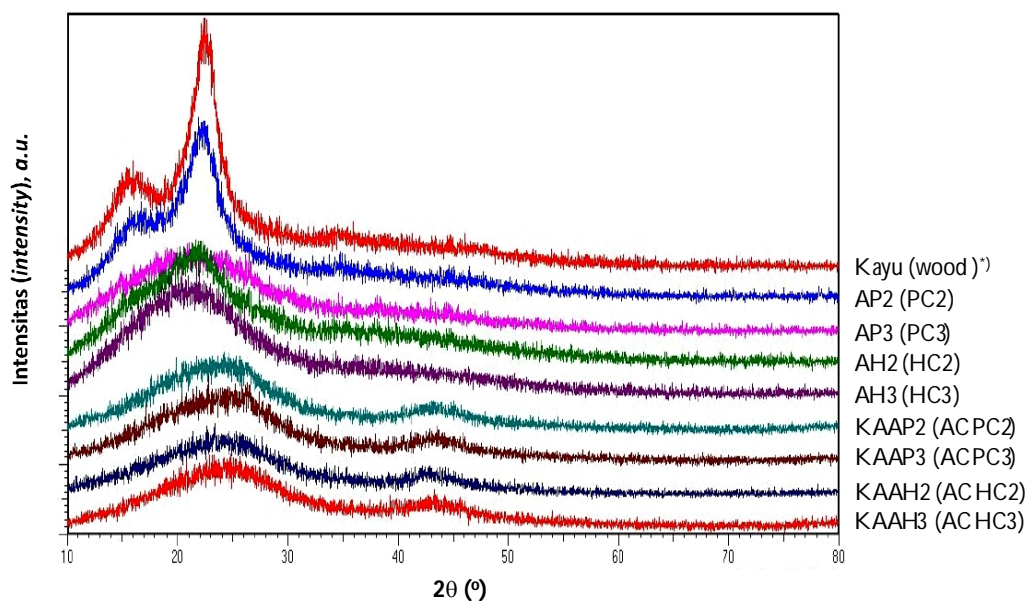
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Arang-pirolisis dan Arang-hidro

Struktur kristalin kayu (lignoselulosa) dicirikan oleh struktur selulosa karena hemiselulosa selain berderajat polimerisasi rendah, terdapat gugus metil dan karbonil, sedangkan lignin bersifat amorf. Selulosa disusun dari unit monomer -D-Glukopiranosida dengan derajat polimerisasi tinggi berupa rantai lurus tidak bercabang; hemiselulosa disusun dari monomer glukopiranosida (heksosan) dan glukofuranosida (pentosan) dengan derajat

polimerisasi rendah dan bercabang; dan lignin bersifat amorf disusun dari unit phenil propana bercabang. Keberadaan selulosa pada kayu dikenali dari analisis XRD berupa puncak pada sudut 2θ di sekitar 16° dan 22° (Poletto et al., 2012), begitu pula halnya dengan kayu mangium (Gambar 1).

Struktur kayu berubah setelah dikarbonisasi suhu 200°C dan tampak jelas pada suhu 300°C (Gambar 1). Kandungan karbon terikat arang-pirolisis dan arang-hidro meningkat dengan naiknya suhu karbonisasi sedangkan bahan mudah menguap turun (Tabel 1). Karbonisasi menyebabkan penataan unsur karbon membentuk karbon aromatik dan semakin intensif dengan naiknya suhu (Pari, 2011). Dekomposisi sebagian komponen kimia kayu mulai terjadi pada produk karbonisasi suhu 200°C (proses menjadi eksotermik). Hemiselulosa merupakan senyawa yang pertama kali mengalami perubahan karena struktur hemiselulosa bercabang dan amorf (John & Thomas, 2008).



Gambar 1. Difraktogram kayu, arang-pirolisis, arang-hidro, dan karbon aktif
Figure 1. Diffractogram of wood, pyrolyzed-char, hydro-char and activated carbon

¹⁾ Untuk kode-kode tersebut, lihat keterangan pada Tabel 1 (For the codes as such, please refer to the remarks Table 1)

Tabel 1. Analisis proksimat kayu, arang-pirolisis, arang-hidro, dan karbon aktif
Table 1. Proximate analysis of wood, pyrolyzed-char, hydro-char and activated carbon

Jenis contoh uji (Type of sample) ¹⁾	Analisis proksimat (Proximate analysis), (%)		
	Karbon terikat (Fixed carbon)	Zat menguap (Volatile matter)	Abu (Ash)
Kayu (<i>wood</i>)	17,47	82,01	0,52
Arang-pirolisis (<i>Pyrolyzed-char</i>)			
- AP2 (<i>PC2</i>)	24,07	75,43	0,50
- AP3 (<i>PC3</i>)	64,61	34,67	0,72
Arang-hidro (<i>Hydro-char</i>)			
- AH2 (<i>HC2</i>)	28,71	71,02	0,27
- AH3 (<i>HC3</i>)	42,81	56,78	0,41
Karbon aktif (<i>Activated carbon</i>)			
- KA AP2 (<i>AC PC2</i>)	75,61	19,67	4,72
- KA AP3 (<i>AC PC3</i>)	84,77	12,59	2,64
- KA AH2 (<i>AC HC2</i>)	78,29	17,40	4,31
- KA AH3 (<i>AC HC3</i>)	82,37	15,39	2,42

¹⁾ Keterangan (*Remarks*):

- AP2 (*Pc2*) = Arang-pirolisis pada suhu karbonisasi 200°C (*Pyrolyzed-char that resulted from 200°C carbonization*)
- AP3 (*Pc3*) = Arang-pirolisis pada suhu karbonisasi 300°C (*Pyrolyzed-char that resulted from 300°C carbonization*)
- AH2 (*Hc2*) = Arang-hidro pada suhu karbonisasi 200°C (*Hydro-char that resulted from 200°C carbonization*)
- AH3 (*Hc3*) = Arang-hidro pada suhu karbonisasi 300°C (*Hydro-char that resulted from 300°C carbonization*)
- KA AP2 (*AC Pc2*) = Karbon aktif dari arang-pirolisis pada suhu karbonisasi 200°C (*Activated carbon from pyrolyzed-char at 200°C carbonization*)
- KA AP2 (*AC Pc2*) = Karbon aktif dari arang-pirolisis pada suhu karbonisasi 300°C (*Activated carbon from pyrolyzed-char at 300°C carbonization*)
- KA AH3 (*AC Hc3*) = Karbon aktif dari arang-hidro pada suhu karbonisasi 200°C (*Activated carbon from hydro-char at 200°C carbonization*)
- KA AH3 (*AC Hc3*) = Karbon aktif dari arang-hidro pada suhu karbonisasi 300°C (*Activated carbon from hydro-char at 300°C carbonization*)

Reaksi utama pada karbonisasi pirolisis (KP) suhu 200°C adalah dehidrasi (Poletto et al., 2012) dan dekomposisi sebagian hemiselulosa melepaskan gas CO dan CO₂ (Lv et al., 2010). Pada suhu 300°C, dekomposisi hemiselulosa lebih intensif (Peters, 2011) dan mencapai titik tertinggi pada suhu 260°C (Lv et al., 2010). Pada suhu 300°C, dekomposisi selulosa juga mulai berlangsung. Proses ini menyebabkan berkurangnya bahan mudah menguap dan terjadi penataan unsur karbon dengan meningkatnya karbon terikat dan tingkat aromatisasi.

Karbonisasi pirolisis (KP) dan karbonisasi hidrotermal (KH) menghasilkan arang-pirolisis dan arang-hidro dengan sifat berbeda. Kandungan karbon terikat arang-pirolisis suhu 200°C lebih rendah dan bahan menguap lebih tinggi dibandingkan arang-hidro pada suhu yang

sama (Tabel 1). Selulosa pada KP suhu 200°C belum sempurna terdekomposisi, yang terjadi adalah penurunan derajat polimerisasi melalui proses dehidrasi. Kondisi ini menyebabkan derajat kristalinitas arang-pirolisis suhu 200°C lebih rendah dari pada kayu dan lebih tinggi dari pada arang-pirolisis suhu 300°C (Tabel 3) karena terdapatnya selulosa pada arang-pirolisis 200°C. Sementara itu KP suhu 300°C, dekomposisi selulosa lebih besar yang dapat dilihat dari runtuhnya puncak selulosa (Gambar 1).

Intensitas arang-hidro suhu 200°C menunjukkan penurunan puncak lebih besar dibandingkan dengan arang-pirolisis pada suhu karbonisasi yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa karbonisasi hidrotermal (KH) berlangsung lebih intensif dibandingkan dengan karbonisasi pirolisis (Gambar 1).

Reaksi pada karbonisasi hidrotermal dipercepat oleh tekanan uap yang terbentuk (*autogenous pressure*) akibat pemanasan dalam reaktor tertutup. Dekomposisi lignoselulosa pada KH berlangsung pada suhu lebih rendah (Funke & Ziegler, 2010; Libra et al., 2011) dibandingkan pirolisis karena perbedaan mekanisme antara KP dan KH. Pada karbonisasi hidrotermal selulosa, hemiselulosa dan lignin mulai terdekomposisi berturut-turut pada suhu 220°C, 180°C dan 180°C (Bobleter, 1994). Hidrolisis kayu pada KH menghasilkan glukosa, selobiosa dan seloheksosa yang kemudian terdehidrasi dan terfragmentasi menjadi furan sebagai perantara (*intermediate*) pembentukan aromatik karbon melalui proses kondensasi dan dehidrasi (Ryu et al., 2010, Sevilla & Fuertes, 2009; Titirici et al., 2008).

Selama proses karbonisasi hidrotermal, tekanan uap dan media air dalam reaktor membantu pembentukan pori. Hemiselulosa

terhidrolisis dan terpisah dari lignin, sehingga arang-hidro memiliki kandungan oksigen tinggi dan tekstur lebih porous dibandingkan arang-pirolisis (Hu et al., 2008; Schneider et al., 2011). Pada kondisi ini mikropori terbentuk walaupun dalam jumlah sangat kecil. Fenomena ini menunjukkan bahwa KH merupakan tahap awal dalam membentuk karbon aktif dengan porositas tinggi.

Karbonisasi pirolisis dan hidrotermal pada suhu 300°C menyebabkan dekomposisi selulosa berlangsung lebih intensif. Arang-pirolisis dan arang-hidro pada suhu karbonisasi 300°C telah mengalami perubahan struktur. Struktur awal berupa selulosa (kayu) menjadi struktur karbon bersifat amorf yang ditunjukkan dari perubahan puncak pada sudut 2 di sekitar 10-30° (Tabel 2 dan Gambar 1). Pada suhu ini mulai terjadi penataan unsur karbon dengan kandungan karbon terikat lebih tinggi dibandingkan kayu dan produk karbonisasi suhu 200°C.

Tabel. 2. Kristalinitas, indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon; kandungan karbon (EDX) dan daya jerap iodin dari produk karbonisasi dan aktivasi

Table 2. Crystallinity, maturity index and aromaticity of carbon; carbon content (EDX), and iodine adsorption of carbonization and activation products

Jenis contoh uji (Type of sample) ¹⁾	Kristalinitas (Crystallinity, X) (%)	Indeks kematangan (Maturity index, I_{26}/I_{20})	Tingkat aromatisasi (Aromaticity, fa) (%)	Kandungan karbon (Carbon content) (%)	Daya jerap iodin (Iodine adsorption) (mg/g)
Kayu (<i>wood</i>)	44,10	-	-	-	-
Arang-pirolisis (<i>Pyrolyzed-char</i>)					
- AP2 (<i>PC2</i>)	32,92	-	-	47,31	-
- AP3 (<i>PC3</i>)	21,69	0,60	0,35	54,92	-
Arang-hidro (<i>Hydro-char</i>)					
- AH2 (<i>HC2</i>)	22,44	-	-	53,30	-
- AH3 (<i>HC3</i>)	20,34	0,33	0,26	54,09	-
Karbon aktif (<i>Activated carbon</i>)					
- KA AP2 (<i>AC PC2</i>)	27,74	1,29	0,51	82,64	887,61
- KA AP3 (<i>AC PC3</i>)	25,90	2,18	0,68	86,42	961,25
- KA AH2 (<i>AC HC2</i>)	26,19	1,75	0,63	79,85	946,78
- KA AH3 (<i>AC HC3</i>)	23,74	2,57	0,72	85,24	1036,01

¹⁾Keterangan (*Remarks*) : Untuk kode-kode jenis contoh uji, lihat keterangan pada Tabel 1 (*For the type of sample codes, please refer to the remarks Table 1*)

Tabel 3. Analisis XRD pada kayu, arang-pirolisis, arang-hidro dan karbon aktif
Table 3. XRD analysis of wood, pyrolyzed-char, hydro-char, and activated carbon

Jenis contoh uji (Type of sample) ¹⁾	2θ (d ₀₀₂)	d ₀₀₂ (nm)	Lc (nm)	N	2θ (d ₁₀₀)	d ₁₀₀ (nm)	La (nm)
Kayu (Wood)	-	-	-	-	-	-	-
Arang-pirolisis (Pyrolyzed-char)							
- AP2 (PC2)	-	-	-	-	-	-	-
- AP3 (PC3)	21,22	0,4183	1,2806	3,06	-	-	-
Arang-hidro (Hydro-char)							
- AH2 (HC2)	-	-	-	-	-	-	-
- AH3 (HC3)	21,97	0,4041	1,4886	3,68	-	-	-
Karbon aktif (Activated carbon)							
- KA AP2 (AC PC2)	24,21	0,3673	1,4512	3,95	42,94	0,2104	8,1441
- KA AP3 (AC PC3)	24,43	0,3639	1,4600	4,01	43,45	0,2081	8,2960
- KA AH2 (AC HC2)	24,22	0,3671	1,4593	3,98	42,81	0,2110	9,3019
- KA AH3 (AC HC3)	24,45	0,3637	1,5308	4,21	42,87	0,2107	9,6834

¹⁾Keterangan (Remarks) : Untuk kode-kode jenis contoh uji, lihat keterangan pada Tabel 1 (For the type sample codes, please refer to the remarks Table 1)

Struktur arang-pirolisis dan arang-hidro pada suhu 300°C menunjukkan perbedaan. Arang-hidro menata unsur karbon lebih lambat dengan indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon rendah (Tabel 2) serta kandungan bahan mudah menguap lebih besar dari pada arang-pirolisis suhu 300°C. Karbon dengan bahan mudah menguap tinggi saat diaktivasi akan diperoleh karbon aktif dengan porositas lebih baik (Demiral et al., 2008). Pada KP terjadi pelepasan bahan mudah menguap menjadi produk gas dan bahan terkondensasi untuk menata struktur karbon aromatik sehingga kandungan bahan mudah menguap lebih kecil.

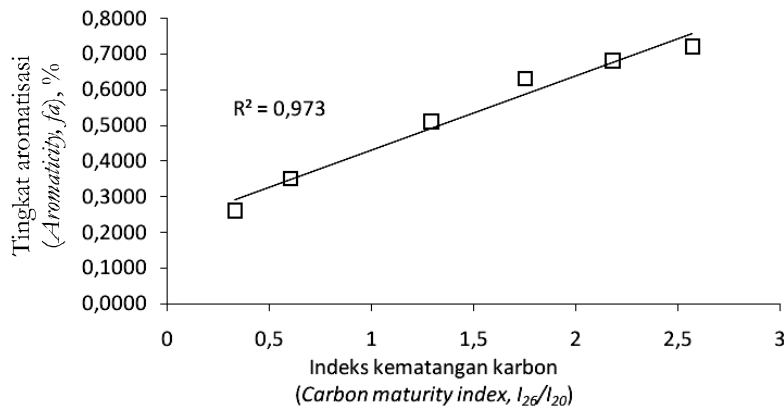
Indeks kematangan karbon (I_{26}/I_{20}) dan tingkat aromatisasi (fa) dipengaruhi oleh suhu dan jenis karbonisasi (Gambar 3). Kedua parameter tersebut baik pada arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 200°C sulit ditetapkan karena pengaruh dari puncak selulosa, dengan kata lain produk karbonisasi belum membentuk formasi material karbon (arang). Parameter I_{26}/I_{20} dan fa dapat teridentifikasi pada suhu 300°C di mana struktur karbon mulai tertata dan terjadi peningkatan nilai I_{26}/I_{20} dan fa (Tabel 2) dengan indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon rendah. Kondisi ini mempengaruhi tinggi dan jarak antara lapisan

graphene (d -spacing) namun belum mengindikasikan terjadinya grafitisasi (Tabel 3).

B. Karbon Aktif

Sifat karbon aktif dipengaruhi oleh jenis prekursor. Hasil analisis XRD menunjukkan perubahan pola difraksi prekursor setelah diaktivasi, di antaranya pergeseran puncak utama ke arah sudut 2 lebih besar mendekati puncak grafit (26°) dan muncul puncak baru di sekitar sudut 43° (Gambar 1). Kedua puncak tersebut merupakan penciri grafit pada bidang datar ($planar, L_c$) sedangkan di sudut 25-26° merupakan struktur kristal grafit pada bidang vertikal (C -axis, L_c). Pada karbon aktif, struktur kristal seperti halnya grafit pada sudut 2 di sekitar 26° tidak tampak. Difraktogram sinar-X berbentuk amorf dengan kurva melebar pada sudut 10°-30°. Perpaduan dari kedua puncak ini (10°-30° dan sekitar 26°) mengindikasikan bahwa karbon aktif bersifat *turbostatic* (Sonibare et al., 2010).

Melalui aktivasi terjadi peningkatan kandungan karbon terikat dan penurunan bahan mudah menguap cukup besar sehingga indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon meningkat (Tabel 1 dan 3). Pada kondisi ini komponen kimia kayu (lignoselulosa) telah



Gambar 2. Hubungan antara indeks kematangan (I_{26}/I_{20}) dan tingkat aromatisasi karbon (fa)
Figure 2. Relation between maturity index (I_{26}/I_{20}) and aromaticity (fa) of carbon

terdekomposisi dengan sempurna membentuk formasi karbon aromatik. Indeks kematangan (I_{26}/I_{20}) dan tingkat aromatisasi (fa) karbon mempunyai hubungan kuat yaitu semakin tinggi I_{26}/I_{20} maka nilai fa bertambah dengan nilai R^2 sebesar 0,9735 (Gambar 2).

Grafik pada Gambar 3 menunjukkan jarak antar lapisan *graphene* (d_{002}) yang semakin menyempit dengan meningkatnya indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon, sementara itu jumlah lapisan *graphene* cenderung bertambah.

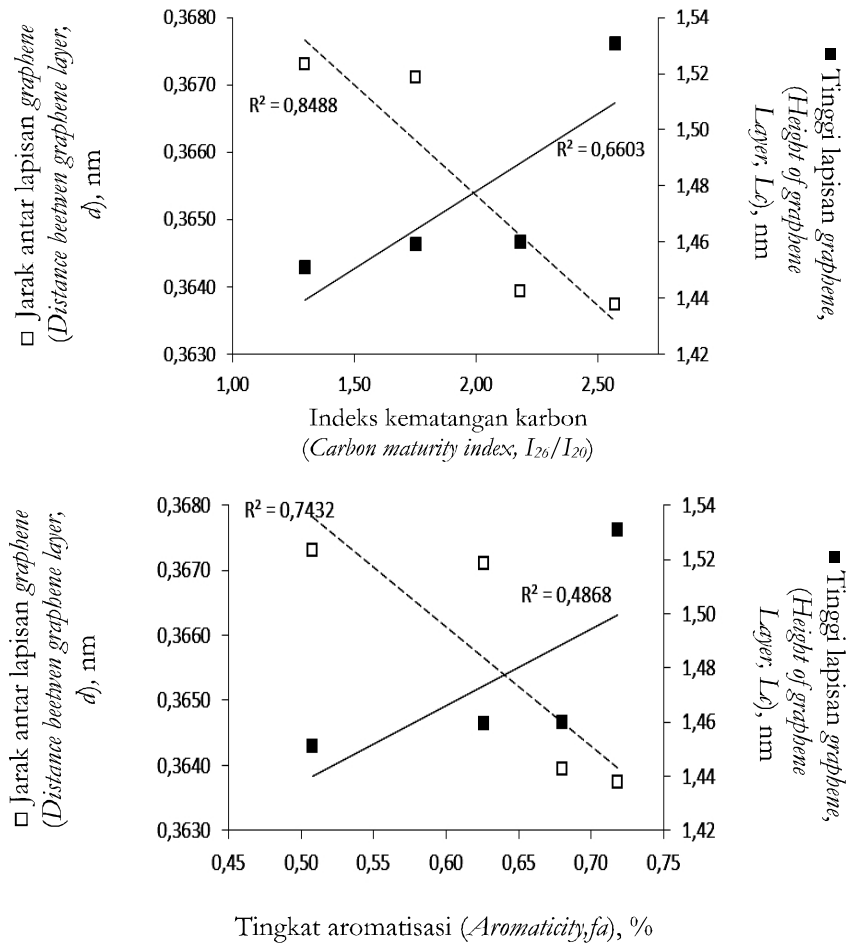
Kenaikan suhu pada proses karbonisasi dan aktivasi menyebabkan terjadinya penataan unsur karbon yang lebih intensif. Penyusunan karbon aromatik pada bidang aksial dan berkurangnya alifatik jenuh sebagai gugus fungsi pada karbon aromatik (Schoening, 1983) sejalan dengan berkurangnya bahan mudah menguap. Indeks kematangan dan tingkat aromatisasi prekursor suhu 200°C sulit ditentukan karena masih mempertahankan struktur selulosa (arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 200°C). Prekursor tersebut mengandung bahan mudah menguap tinggi, saat diaktivasi sebagian besar senyawa tersebut dilepaskan termasuk unsur karbon dalam bentuk gas sehingga penataan karbon aromatik pada bidang *plannar* (La) lebih rendah dari pada prekursor suhu 300°C, sementara itu arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 300°C telah membentuk struktur karbon aromatik bersifat amorf. Pada saat aktivasi berlangsung, penataan karbon terjadi secara perlahan membentuk karbon aromatik. Karbon aktif yang dihasilkan

mengandung karbon terikat tinggi dan bahan mudah menguap lebih kecil serta indeks kematangan dan tingkat aromatisasi tinggi.

Kecenderungan tersebut terjadi juga pada tingkat aromatisasi. Hubungan indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon terhadap jarak antar lapisan *graphene* lebih kuat dibandingkan terhadap perubahan tinggi lapisan *graphene* dengan nilai R^2 lebih besar (Gambar 3).

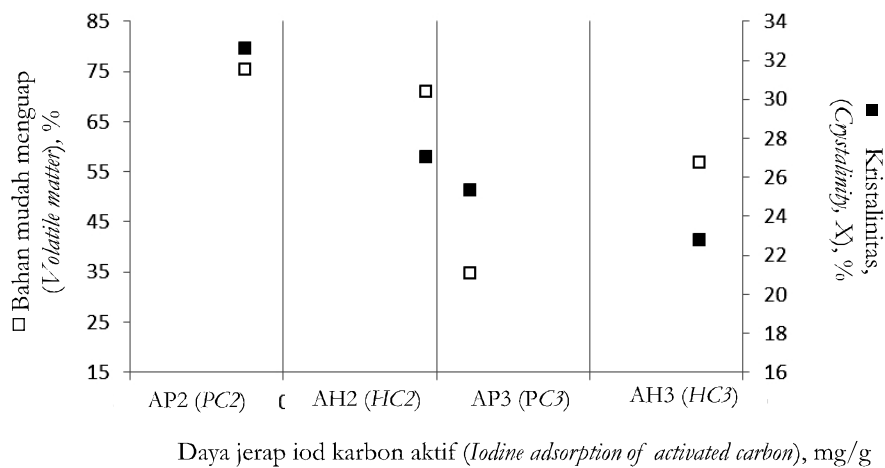
Porositas karbon aktif dipengaruhi oleh prekursor karbonisasi. Karbon aktif dari masing-masing prekursor (arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 200°C) menghasilkan daya jerap iodin lebih rendah dibandingkan karbon aktif dari prekursor suhu 300°C walaupun arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 200°C memiliki kandungan bahan mudah menguap besar (Tabel 1 dan Gambar 4). Fenomena ini menjelaskan bahwa terdapat faktor lain yang berperan dalam pembentukan porositas pada karbon selain pengaruh bahan mudah menguap.

Berdasarkan data XRD, faktor yang turut berperan dalam pembentukan porositas adalah tingkat derajat kristalinitas dan struktur kristalin prekursor. Arang-pirolisis dan arang-hidro pada suhu 200°C memiliki kristalinitas lebih tinggi dibandingkan arang-pirolisis dan arang-hidro suhu 300°C, dan belum membentuk struktur kerangka karbon bersifat amorf (Tabel 2 dan Gambar 1). Pada saat diaktivasi, penataan karbon aromatik lebih sulit diperoleh dibandingkan prekursor suhu 300°C.



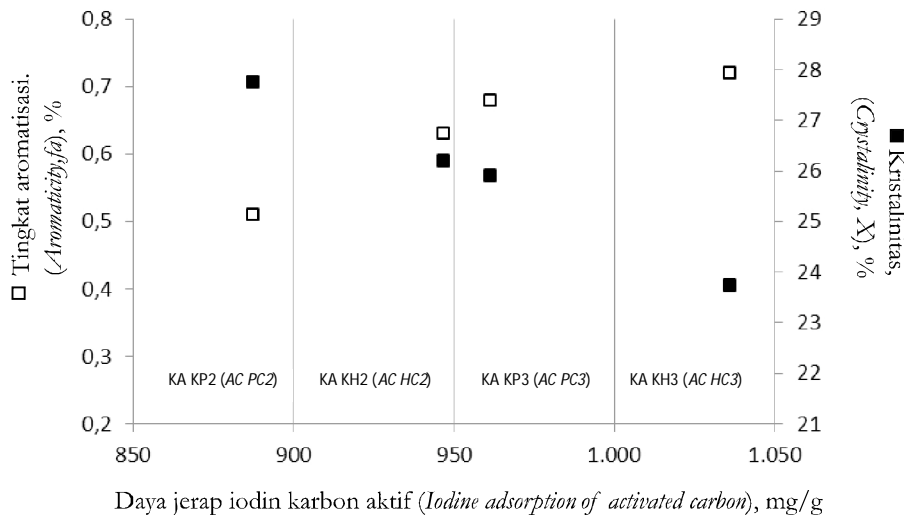
Gambar 3. Hubungan antara indeks kematangan dan tingkat aromatisasi karbon dengan tinggi dan jarak antar lapisan graphene

Figure 3. Relation of carbon maturity index and aromaticity to height and to distance between graphene layer



Gambar 4. Pengaruh bahan mudah menguap dan kristalinitas prekursor terhadap daya jerap iodin karbon aktif

Figure 4. Effect of volatiles and crystallinity of the precursor on the iodine adsorption of activated carbon



Gambar 5. Hubungan antara daya jerap iodin karbon aktif terhadap tingkat aromatisasi dan terhadap kristalinitas karbon aktif

Figure 5. Relation of iodine adsorption of activated carbon to aromaticity and to crystallinity of activated carbon

Arang-hidro suhu 300°C telah membentuk struktur karbon amorf dengan derajat kristalinitas rendah dan bahan mudah menguap tinggi. Saat aktivasi dilakukan terhadap arang-hidro, penataan aromatik karbon bersifat porous lebih mudah diperoleh dibandingkan arang-pirolisis suhu 200°C, menghasilkan kristalinitas rendah dan tingkat aromatisasi tinggi (Gambar 5).

IV. KESIMPULAN

Karbonisasi kayu mangium pada suhu 200°C masih mempertahankan struktur kristalin selulosa di mana karbonisasi hidrotermal berlangsung lebih intensif mendekomposisi selulosa dibandingkan karbonisasi pirolisis. Karbonisasi suhu 300°C merupakan tahap awal perubahan struktur kayu (selulosa) mangium menjadi struktur karbon bersifat amorf dengan derajat kristalinitas dan bahan mudah menguap rendah serta unsur karbon tinggi. Pada suhu ini, kristalinitas arang-pirolisis dan kadar karbon terikat lebih tinggi serta zat menguap lebih rendah dari pada arang-hidro.

Karbon aktif telah terjadi penataan unsur karbon aromatik. Indeks kematangan dan tingkat aromatisasi meningkat dan memiliki korelasi positif yang kuat. Setelah diaktivasi jarak antar

lapisan *graphene* semakin menyempit, derajat kristalinitas meningkat, ukuran kristal (L_c) semakin tinggi dan telah membentuk struktur kristalin kearah mendatar (L_a).

Pada karbon aktif dari arang-pirolisis suhu 200°C memiliki kristalinitas lebih tinggi dari pada karbon aktif dari arang-hidro pada suhu yang sama, dengan kadar karbon terikat lebih rendah dan zat menguap lebih tinggi. Selanjutnya pada karbon aktif dari arang-pirolisis suhu 300°C memiliki kristalinitas lebih tinggi dibandingkan karbon aktif dari arang-hidro pada suhu yang sama, dengan kadar karbon terikat lebih tinggi dan zat menguap lebih rendah.

Dalam bentuk arang (arang-pirolisis atau arang-hidro) sifat yang dikehendaki sebagai prekursor pembuatan karbon aktif terutama adalah telah berubahnya struktur kristalin kayu/selulosa menjadi karbon bersifat amorf yang memiliki kadar karbon terikat tinggi dan kristalinitas rendah. Sementara itu dalam bentuk karbon aktif sifat yang dikehendaki adalah kadar karbon terikat tinggi, porositas tinggi, indeks kematangan tinggi, tingkat aromatisasi tinggi, jarak antar lapisan *graphene* dekat, dan ketinggian lapisan *graphene* tinggi.

Penetapan sebagian parameter struktur kristalin karbon menggunakan XRD dapat dilakukan pada produk karbonisasi mangium suhu

300°C dan secara lengkap dapat dilakukan pada karbon aktif. Porositas karbon aktif dapat diperkirakan dari hasil analisis XRD terhadap arang-pirolisis dan arang-hidro suhu rendah.

DAFTAR PUSTAKA

- Bobleter, O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Polymer Science*, 19(5), 797-841.
- Badan Standarisasi Nasional. [BSN]. (1995). *Karbon Aktif. SNI 1-3730*. Jakarta: Badan Standarisasi Nasional.
- Chuenklang, P., Thungtong, S., & Vitidsant, T. (2002). Effect of activation by alkaline solution on properties of activated carbon from rubber wood. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 12(1), 29-38.
- Demiral, H., Hakan, D., & Demiral, I. (2008). Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation. *Surf. Interface Anal.*, 40, 616-619.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 4, 160-177.
- Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L., & Xu, X.W. (2008). Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Trans.*, 5414-5423.
- Iguchi, M. (1997). *Practice of Polymer X-ray Diffraction*. Bandung: Bandung Institute Technology.
- John, M.J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 343-364.
- Kercher, A.K., & Nagle, D.C. (2003). Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*, 41, 15-27.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kamman, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., ... Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 89-124.
- Lv, G.J., Wu, S.B., & Lou, R. (2010). Characteristics of corn stalk hemicellulose pyrolysis in a tubular reactor. *BioResources*, 5(4), 2051-2062.
- Manoj, B., & Kunjomana, A. (2012). Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 3127-3134.
- Pari, G. (2011). Pengaruh selulosa terhadap struktur karbon arang Bagian I - Pengaruh suhu karbonisasi. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*, 29(1), 33-45.
- Peters, B. (2011). Prediction of pyrolysis of pistacho shells based on its components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 1993-1998.
- Pettersen, R.C. (1984). The chemical composition of wood. Dalam Rowell R. (Ed.), *The Chemistry of Solid Wood* (pp. 57-126). Washington, D.C: ACS.
- Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M., & Santana, R. (2012). Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresourc. Technology*, 109, 148-153.
- Raymundo-Pinero, E., Azais, P., Cacciaguerra, T., & Cazorla-Amoros, D. (2005). KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*, 43, 786-795.
- Ryu, J., Suh, Y.W., Ahn, D.J., & Suh, D.J. (2010). Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. *Carbon*, 48, 1990-1998.
- Schneider, D., Escala, M., & Supawitta, K. (2011). Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo. *International Energy & Environment Foundation*, 2(4), 647-652.

- Schoening, F.L. (1983). X-ray structure of some South African coals before and after heat treatment at 500 and 1000°C. *Fuel*, 62(11), 1315-1320.
- Sevilla, M., & Fuertes, A. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 49, 2281-2289.
- Sonibare, O.O., Haeger, T., & Foley, S.O. (2010). Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. *Energy*, 35, 5347-5353.
- Takagi, H., Maruyama, K., Yoshizawa, N., Yamada, Y., & Sato, Y. (2004). XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. *Fuel*, 83(17), 2427-2433.

- Titirici, M.M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem.*, 10, 1204-1212.
- Wang, L., Guo, Y., Zou, B., Rong, C., Ma, X., Qu, Y., ... Wang, Z. (2011). High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 102(2), 1947-1950.
- Yoshizawa, N., Maruyama, K., Yamada, Y., Ishikawa, E., Kobayashi, M., Toda, Y., & Shiraishi, M. (2002). XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*, 81(13), 1717-1722.