

**PENGARUH *N-DOPING* DAN RASIO IMPREGNASI
UREA TERHADAP KARAKTERISTIK KARBON AKTIF
DARI KULIT KAKAO DENGAN METODE
KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI
KIMIA MENGGUNAKAN $ZnCl_2$**

CHE184650 Penelitian

Disusun untuk memenuhi tugas akhir guna mencapai gelar sarjana di bidang ilmu Teknik Kimia

Oleh :

Gisela Githa Aprilia

(6217014)

Pembimbing :

Ratna Frida Susanti, Ph.D.



**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN**

2022

**THE EFFECT OF N-DOPING AND UREA
IMPREGNATION RATIO ON CHARACTERISTICS
OF ACTIVATED CARBON FROM COCOA POD
HUSK BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION
METHOD AND CHEMICAL ACTIVATION USING
 $ZnCl_2$**

CHE184650 Penelitian

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the Bachelor's degree of Chemical
Engineering

By :

Gisela Githa Aprilia

(6217014)

Advisor :

Ratna Frida Susanti, Ph.D.



**DEPARTEMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
PARAHYANGAN CATHOLIC UNIVERSITY**

2022

LEMBAR PENGESAHAN

**JUDUL: PENGARUH *N-DOPING* DAN RASIO IMPREGNASI
UREA TERHADAP KARAKTERISTIK KARBON AKTIF
DARI KULIT KAKAO DENGAN METODE KARBONISASI
HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA MENGGUNAKAN $ZnCl_2$**

CATATAN :

Telah diperiksa dan disetujui

Bandung, 1 September 2022

Pembimbing



Ratna Frida Susanti, Ph.D.



PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN

SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Gisela Githa Aprilia

NRP : 6217014

Dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian dengan judul:

Pengaruh *N-Doping* dan Rasio Impregnasi Urea Terhadap Karakteristik Permukaan Karbon Aktif Dari Kulit Kakao dengan Metode Karbonisasi Hidrotermal dan Aktivasi Menggunakan $ZnCl_2$

adalah hasil pekerjaan saya dan seluruh ide, pendapat atau materi dari sumber lain telah dikutip dengan cara penulisan referensi yang sesuai. Pernyataan ini saya buat dengan sebenar-benarnya dan jika pernyataan ini tidak sesuai dengan kenyataan maka saya bersedia menanggung sanksi dengan peraturan yang berlaku.

Bandung, 1 September 2022



Gisela Githa Aprilia

(6217014)

LEMBAR REVISI

**JUDUL: PENGARUH *N-DOPING* DAN RASIO IMPREGNASI
UREA TERHADAP KARAKTERISTIK KARBON AKTIF
DARI KULIT KAKAO DENGAN METODE KARBONISASI
HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA MENGGUNAKAN $ZnCl_2$**

CATATAN :

Telah diperiksa dan disetujui

Bandung, 1 September 2022

Penguji Pertama



Dr. Ir. Budi Husodo Bisowarno, M.Eng.

Penguji Kedua



Dr. Henky Muljana, S.T., M.Eng.

INTISARI

Limbah kulit kakao memiliki komposisi lignin selulosa yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam pembuatan karbon aktif yang dimanfaatkan sebagai elektroda untuk *Lithium Ion Capacitor*. *Lithium Ion Capacitor* merupakan *Hybrid capacitor* yang menggabungkan spesifikasi EDLC (superkapasitor) dan baterai, dimana elektroda dari EDLC menjadi katoda sedangkan elektroda pada baterai menjadi anoda. Salah satu elektroda EDLC yang digunakan adalah karbon aktif. Karbon aktif yang digunakan sebagai elektroda harus memiliki luas permukaan yang besar dan *wet ability* yang besar untuk adsorpsi dan desorpsi yang bermanfaat dalam proses *charge and discharge*. Modifikasi permukaan karbon aktif harus dilakukan untuk mendapatkan spesifikasi karbon aktif yang sesuai dengan karbon aktif standar untuk elektroda *Lithium Ion Capacitor*.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh *N-doping* dan rasio impregnasi menggunakan Urea serta penambahan katalis berupa $ZnCl_2$ untuk menghasilkan karbon aktif dengan metode karbonisasi hidrotermal dan aktivasi kimia yang sesuai untuk elektroda LIC. Penelitian yang dilakukan terbagi menjadi proses karbonisasi hidrotermal, aktivasi kimia, serta karakterisasi *hydrochar* dan karbon aktif menggunakan metode FTIR, XRD, dan BET untuk mengetahui karakteristik dari karbon aktif seperti luas permukaan, distribusi pori, gugus fungsi, dan kristalin penyusutan pada karbon aktif. Variasi dan kondisi operasi yang akan dipelajari adalah rasio kulit kakao: Urea (b/b) = 1:3 dan juga penambahan rasio katalis : urea: *hydrochar* = 3:3:1. Aktivasi dilakukan dengan aktivasi kimia pada Temperatur aktivasi 600 °C dan rasio *hydrochar*: $ZnCl_2$ (b/b) = 1:4 dengan sample pembanding menggunakan metode pirolisis.

Penambahan urea bersamaan dengan katalis memperbesar *yield* karbon aktif yang dihasilkan pada metode hidrotermal dibandingkan dengan karbon aktif yang dijual secara komersil. Pada peningkatan suhu karbonisasi hidrotermal *yield hydrochar* menurun, namun *yield* karbon aktif meningkat. Melalui karakterisasi BET diketahui luas permukaan karbon aktif yang dihasilkan dari penambahan urea baik dengan penambahan katalis atau tidak meningkatkan luas permukaan karbon aktif yang dihasilkan. Luas permukaan terbesar didapat pada metode hidrotermal dengan penambahan urea tanpa katalis di suhu 200 °C sebesar 1724,36 cm^2/g , namun dari karakterisasi BET diketahui juga bahwa sampel metode pirolisis penambahan urea tanpa katalis tidak dapat dibandingkan. Melalui karakteristik FTIR dapat diketahui gugus fungsi ikatan Nitrogen pada permukaan karbon aktif, yang menandakan *doping* nitrogen berhasil dilakukan. Melalui FTIR juga diketahui bagaimana *hydrochar* memiliki gugus fungsi oksigen yang lebih sedikit dibandingkan dengan CPH. Melalui karakterisasi XRD, diperoleh puncak (002) dan (100) untuk seluruh sampel secara berturut-turut berada di rentang 24,71° – 26,41° dan 41,7° – 43,15°. Selain itu, didapat nilai ukuran mikrokristalin yaitu L_a dan L_c dengan nilai L_a dan L_c terbesar terdapat pada sampel *doping* dengan penambahan katalis di suhu 200 °C (ACHNK3-200). Nilai L_a dan L_c yang besar ini dapat disebabkan karena adanya penumpukan grafit pada permukaan karbon aktif. Hasil perhitungan L_a dan L_c ini didapatkan dari dekonvolusi kurva hasil analisa XRD dengan bantuan *software* origin.

Kata Kunci: Kulit kakao, karbon aktif, hidrotermal, $ZnCl_2$, *N-doping*, *Lithium Ion Capacitor*.

ABSTRACT

Cocoa pod husk has a lignin-cellulose that can be used as a raw material in the manufacture of activated carbon which is used as an electrode for Lithium Ion Capacitors. Lithium Ion Capacitor is a Hybrid capacitor that combines the specifications of an EDLC (supercapacitor) and a battery, where the electrodes of the EDLC become the cathode while the electrodes on the battery become the anode. One of the EDLC electrodes used is activated carbon. Activated carbon used as an electrode must have a large surface area and a large wet ability for adsorption and desorption which is useful in the charge and discharge process. Modification of the activated carbon surface must be carried out to obtain activated carbon specifications that comply with standard activated carbon for Lithium Ion Capacitor electrodes.

This purpose of this study is to study the effect of N-doping and impregnation ratio using Urea and the addition of a catalyst in the form of ZnCl_2 to produce activated carbon by hydrothermal carbonization and chemical activation that suitable for LIC electrodes. The research is divided into hydrothermal carbonization process, chemical activation, and hydrochar and activated carbon characterization using FTIR, XRD, and BET methods to determine the characteristics of activated carbon such as surface area, pore distribution, functional groups, and crystalline composition of activated carbon. Variations and operating conditions that will be studied are the ratio of cocoa husk: Urea (w/w) = 1:3 and also the addition of the ratio of catalyst: urea: hydrochar = 3:3:1. Activation is carried out by chemical activation at an activation temperature of 600 °C and the ratio of hydrochar: ZnCl_2 (w/w) = 1:4 with a comparison sample using the pyrolysis method.

The addition of urea together with the catalyst increases the yield of activated carbon produced by the hydrothermal carbonization compared to activated carbon sold commercially. When the hydrothermal carbonization temperature increases, the yield of hydrochar decreases, but the yield of activated carbon increases. With BET analysis, it's known that the surface area of activated carbon produced from the addition of urea either with the addition of a catalyst or does'nt increase the surface area of the activated carbon produced. The largest surface area obtained in the hydrothermal method with the addition of urea without a catalyst at a temperature of 200 °C is 1724.36 cm²/g, but from the BET analysis it is also known that the samples from pyrolysis with the addition of urea without a catalyst cannot be compared. With the FTIR analysis, it can be seen that the nitrogen bond functional groups on the surface of the activated carbon, which indicate nitrogen doping has been successfully carried out. Through FTIR, it is also known how hydrochar has fewer oxygen functional groups compared to CPH. Through XRD characterization, the peaks (002) and (100) for all samples are in the range of 24.71° – 26.41° and 41.7° – 43.15°, respectively. In addition, microcrystalline size values were obtained, namely La and Lc with the largest La and Lc values found in the doping sample with the addition of a catalyst at a temperature of 200 °C (ACHNK3-200). This large value of La and Lc can be caused by the accumulation of graphite on the surface of the activated carbon. The results of the La and Lc calculations are obtained from the deconvulsion of the XRD analysis curve with the help of origin software.

Keywords: Cocoa Pod Husk, activated carbon, hydrothermal, ZnCl₂, N-doping, Lithium Ion Capacitor.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian yang berjudul “Pengaruh *N-Doping* dan Rasio Impregnasi Urea Terhadap Karakteristik Karbon Aktif Dari Kulit Kakao dengan Metode Karbonisasi Hidrotermal dan Aktivasi Kimia Menggunakan $ZnCl_2$ ”. Laporan penelitian ini disusun sebagai tugas akhir guna mencapai gelar sarjana dalam bidang ilmu Teknik Kimia di Universitas Katolik Parahyangan, Bandung. Pada kesempatan ini, penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih yang sedalam-dalamnya, khususnya kepada:

1. Ratna Frida Susanti, Ph.D. selaku dosen pembimbing yang dengan sabar meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan, membantu, mengarahkan, memberikan dorongan serta saran-saran yang sangat berarti bagi penulis dalam penulisan laporan penelitian ini.
2. Dr. Ir. Budi Husodo Bisowarno, M.Eng. dan Dr. Henky Muljana, S.T., M.Eng. yang berkenan menjadi penguji laporan penelitian ini.
3. Seluruh dosen dan laboran Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan, yang senantiasa memberikan pengarahan dan ilmu kepada penulis.
4. Orang tua dan keluarga yang selalu memberi doa, dukungan, dan semangat bagi penulis selama penyusunan laporan penelitian ini.
5. Serta semua pihak yang turut membantu baik secara langsung maupun tidak langsung yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, sehingga akhirnya laporan penelitian ini dapat selesai tepat waktu.

Penulis menyadari bahwa adanya keterbatasan waktu, kemampuan, dan pengetahuan dalam penyusunan laporan penelitian ini, masih terdapat beberapa kekurangan sehingga masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan adanya kritik dan saran yang membangun yang mengarahkan penulis kepada penyusunan laporan penelitian yang lebih baik lagi. Akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih dan semoga laporan penelitian ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	i
SURAT PERNYATAAN.....	ii
LEMBAR REVISI	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR TABLE	ix
INTISARI.....	x
ABSTRACT	xi
BAB I	1
PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tema Sentral Masalah	4
1.3 Identifikasi Masalah.....	5
1.4 Premis.....	5
1.5 Hipotesis	5
1.6 Tujuan Penelitian.....	5
1.7 Manfaat Penelitian	6
1.8 Batasan Masalah	6
BAB II.....	9
TINJAUAN PUSTAKA.....	9
2.1 Kakao	9
2.2 Karbon Aktif	11
2.3 Pembuatan Karbon Aktif	12

2.3.1	Pre – Treatment.....	12
2.3.2	Karbonisasi Hidrothermal.....	13
2.3.3	Pirolisis	21
2.3.4	Aktivasi Kimia.....	23
2.3.5	Aktivasi Fisika	25
2.3.6	Parameter Yang Mempengaruhi Aktivasi.....	26
2.4	Electrochemical capacitor dan Hybrid capacitor	27
2.4.1	Electrochemical Capacitor.....	27
2.4.2	Karakteristik Karbon Aktif Pada Superkapasitor	29
2.4.3	Hybridcapacitor	30
2.5	Mekanisme Charge / Discharge Lithium Ion Capacitor	31
2.6	Modifikasi Permukaan Karbon Aktif.....	32
2.6.1	Doping	32
2.6.2	Catalytic Graphitization.....	33
2.7	Metode Analisis Karbon Aktif.....	34
2.7.1	SEM (Scaning Electron Microscopy).....	34
2.7.2	BET (Brunauer Emmett Teller).....	35
2.7.3	FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	36
2.8	State of Art	37
BAB III.....		39
METODE PENELITIAN		39
3.1	Tahap Penelitian.....	39
3.2	Bahan dan Alat	39
3.2.1	Bahan	39
3.2.3	Alat.....	40
3.3	Prosedur Penelitian	40
3.3.1	Pre – treatment Kulit Kakao	40
3.3.2	Sintesis Karbon Aktif	41
3.3.3	Karakterisasi <i>Hydrochar</i> dan Karbon Aktif	44
3.3.4	Analisis Data	44
3.4	Rancangan Percobaan	45
3.5	Lokasi dan Rencana Kerja Penelitian	45

BAB IV.....	47
PEMBAHASAN.....	47
4.1 Variasi Penelitian.....	47
4.2 Hydrochar Kulit Kakao dengan Karbonisasi Hidrotermal (HTC) dan Pirolisis.....	48
4.3 Sintesis Karbon Aktif.....	53
4.4 Hasil Karakterisasi	55
4.4.1 Karakterisasi Brunauer-Emmett-Teller (BET)	55
4.4.2 Karakterisasi Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	59
4.4.3 Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)	61
4.5 Perbandingan Hasil.....	66
BAB V.....	68
KESIMPULAN DAN SARAN	68
5.1 Kesimpulan	68
Saran	69
DAFTAR PUSTAKA	70
LAMPIRAN A	80
MATERIAL SAFETY DATA SHEET	80
A.1 ZnCl ₂	80
A.2 Urea.....	81
A.3 HCl	82
A.4 Etanol	84

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. 1 Produksi Kakao Tiap Tahun di Indonesia	2
Gambar 2. 1 Bagian Buah Kakao (4).....	9
Gambar 2. 2 Sifat fisik air sebagai fungsi suhu pada tekanan 250 bar (34).....	15
Gambar 2. 3 Struktur Molekul Hemoselulosa (26).....	17
Gambar 2. 4 Mekanisme hydrochar dari hemiselulosa (36)	17
Gambar 2. 5 Struktur molekul lignin (26).....	18
Gambar 2. 6 Mekanisme pembentukan hydrochar dari lignin (36).....	18
Gambar 2. 7 Struktur molekul selulosa (26)	19
Gambar 2. 8 Mekanisme pembentukan hydrochar dari selulosa (36)	21
Gambar 2. 9 Ragon Plot (60).....	30
Gambar 2. 10 Tahapan analisa dengan metode FTIR (75)	36
Gambar 2. 11 signal dari cyclic voltammetry (76)	37
Gambar 3. 1 Diagram Alir Proses Pretreatment Biomassa Kulit Kakao	41
Gambar 3. 2 Prosedur karbonisasi Hidrotermal	42
Gambar 3. 3 Prosedur Aktivasi hydrochar menggunakan ZnCl ₂	44
Gambar 4. 1 Analisa Komposisi Sampel HNK3-200.....	51
Gambar 4. 2 Hasil BET Karbon Aktif (a) Kurva Adsorpsi Isoterm (b) Pore Width	56
Gambar 4. 3 Hasil FTIR (a) CPH dan Hydrochar (b) Karbon Aktif	60
Gambar 4. 4 Kurva XRD Sampel (a) Hydrochar (b) Karbon Aktif	62
Gambar 4. 5 Pattern XRD untuk sampel dominan (a) Amorphous (b) Crystalline (Nunes, Mahendrasingam, and Suryanarayanan 2005)	63
Gambar 4. 6 Kurva Dekonvolusi peak (002) dan (100) XRD dari (a) ACHN3-200 dan (b) ACHNK3-200.....	64
Gambar 4. 7 Kurva Dekonvolusi peak (002) XRD dari (a) ACHN3-200 dan (b) ACHNK3- 200.....	65

DAFTAR TABLE

Tabel 1. 1 Tabel Premis	7
Table 2. 1 Kandungan pada Cocoa Pod Husk (5).....	10
Table 2. 2 Struktur Karbon Aktif (21)	11
Table 2. 3 Persyaratan Arang Aktif Standar Nasional Indonesia No. 06-3730-1995 (24)	12
Table 2. 4 Tabel perbandingan pembuatan charcoal dengan HTC dan Pirolisis (31)(30).....	22
Table 2. 5 Perbedaan EDLC dan Pseudocapacitor (57)(54)	28
Tabel 3. 1 Tabel Rancangan Percobaan.....	45
Tabel 3. 2 Rencana Kerja Penelitian.....	46
Table 4. 1 Variasi Penelitian.....	47
Table 4. 2 Persen Yield Hydrochar.....	48
Table 4. 3 Komposisi Komponen Pada Hydrochar Sampel HNK3-200.....	51
Table 4. 4 Persen Yield Karbon Aktif.....	53
Table 4. 5 Hasil Karakterisasi BET Karbon Aktif.....	57
Table 4. 6 Perhitungan dspacing, La, dan Lc Hasil Dekonvolusi	65
Table 4. 7 Perbandingan Hasil Penelitian	67

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Semakin berkembangnya kesadaran akan produk ramah lingkungan di industri menyebabkan berkembangnya industri yang *eco friendly*. Pengolahan limbah menjadi salah satunya, dimana salah satunya adalah pengolahan limbah dengan metode adsorpsi. Adsorpsi adalah peristiwa tertariknya suatu molekul yang disebut adsorbat oleh padatan yang disebut sebagai adsorban (Yuliusman, Purwanto, and Nughoro 2013). Salah satu contoh adsorban yang digunakan adalah karbon aktif. Karbon aktif dipilih karena memiliki harga yang murah dan jumlahnya cukup banyak. Karena sifat ini pula karbon aktif mulai dilirik sebagai anoda atau katoda pada superkapasitor yang memerlukan material karbon sebagai elektrodanya (S. B. Ma et al. 2007). Produksi karbon aktif dalam negeri juga sudah mulai berkembang. Hal ini dapat dilihat dari mulai dilirikannya limbah hasil pertanian atau yang dikenal sebagai limbah biomassa sebagai bahan baku untuk pembuatan karbon aktif.

Salah satu limbah biomassa yang mulai dilirik sebagai bahan baku untuk pembuatan karbon aktif adalah kulit kakao. Kakao merupakan salah satu hasil perkebunan di Indonesia yang jumlahnya cukup banyak. Hal ini dapat dilihat bahwa Indonesia merupakan Negara pengekspor kakao terbesar ke – 3 di dunia (Perindustrian 2007). Mulai dilirikannya kakao sebagai sumber bahan baku karbon aktif adalah karena pemanfaatan kakao yang hanya sebatas buah yang hanya 33 % dari keseluruhan buah kakao (Campos-Vega, Nieto-Figueroa, and Oomah 2018). Kulit buah kakao atau yang dikenal sebagai *cocoa pod husk* (CPH) merupakan 67 % bagian buah yang tidak digunakan dan merupakan limbah. Kakao yang diproduksi dalam negeri jumlahnya cukup banyak, hal ini dapat dilihat pada grafik produksi kakao berikut ini :



Gambar 1. 1 Produksi Kakao Tiap Tahun di Indonesia

Kakao yang diproduksi dalam negeri kebanyakan diekspor dan merupakan bagian bijinya saja. Pemanfaatan bagian buah lainnya seperti CPH masih kurang dieksplor. Hal ini dapat dilihat dari CPH yang hanya sekedar dimanfaatkan sebagai pupuk hijau dan pakan ternak (Perindustrian 2007). CPH yang dihasilkan pada tahun 2016 – 2017 sebanyak 47.440.000 ton dari produksi dan di tahun 2017 – 2018 sebanyak 46.520.000 ton dari produksi kakao pada tahun tersebut disekitar 600.000 ton, sehingga didapat asumsi bahwa hanya 1,27 % hasil perkebunan dipakai sisanya 98,73 % tidak dimanfaatkan dan merupakan limbah perkebunan (Statistik 2018; Susanti, Alvin, and Kim 2020). Dari data tersebut dapat diketahui bahwa CPH masih kurang pemanfaatannya, padahal setiap tahunnya jumlah kakao yang dihasilkan cukup besar ditambah CPH memiliki kandungan lignosellulosa yang cukup besar, yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan karbon aktif.

Karbon aktif umumnya digunakan sebagai adsorban untuk pengolahan air. Seiring berjalannya waktu, karbon aktif mulai dilirik sebagai elektroda untuk superkapasitor. Superkapasitor umumnya digunakan sebagai *storage energi* dan dapat dilihat pada penggunaan mobil listrik yang saat ini mulai dikembangkan (A and Carlen 2000). Dalam pengembangannya superkapasitor mulai dikembangkan menjadi *hybrid* kapasitor yang memiliki performa seperti baterai namun masih memiliki sifat superkapasitor yaitu waktu

charge yang singkat. Pada *hybrid* kapasitor kombinasi elektroda yang digunakan diantaranya *polymer* dan *metal oxide*, *metal oxide* dan *carbon* atau *polymer* dan *carbon material*. (S. B. Ma et al. 2007). Karbon aktif dipilih karena harganya yang relatif murah, ketersediaannya yang cukup banyak, stabilitas dan konduktivitas yang tinggi, serta rentang suhu yang luas. Karbon aktif yang digunakan harus memiliki *surface area* yang besar, memiliki struktur mesopori, mikropori, dan sedikit mesopori pada permukaannya, serta volumi pori yang besar. Dalam pembuatannya diperlukan metode khusus dan modifikasi permukaan untuk mendapatkan karbon aktif dengan spesifikasi sebagai berikut.

Proses pembuatan karbon aktif dari CPH dilakukan dengan karbonisasi secara hidrotermal (HTC) dan aktivasi secara kimia. Karbonisasi hidrotermal dipilih karena tidak memerlukan suhu operasi yang tinggi dan lebih ramah lingkungan karena tidak menggunakan pembakaran dan menggunakan *green solvent* (air subkritik). Pada HTC dapat ditambahkan katalis untuk mempercepat waktu reaksi dan meningkatkan *yield* dari *hydrochar* yang dihasilkan. Selain itu dapat ditambahkan juga bahan atau larutan yang mengandung senyawa nitrogen yang dapat membantu modifikasi permukaan karbon aktif yang dihasilkan nantinya. Hal ini dilakukan karena diperlukan karbon aktif dengan luas permukaan dan volume pori yang besar, serta memiliki gugus fungsi dipermukaannya untuk membantu karbon aktif memiliki kapasitas spesifik yang besar jika digunakan sebagai elektroda (Xia et al. 2008).

Selain karbonisasi, proses penting lainnya adalah aktivasi. Aktivasi pada karbon aktif bertujuan untuk membuka pori pada permukaan karbon aktif. Aktivasi ada dua jenis yaitu aktivasi secara kimia dan aktivasi secara fisika. Dari percobaan yang dilakukan oleh (Ahmad et al. 2012), (Cruz 2012), dan (Villota et al. 2019) dapat dilihat bahwa untuk menghasilkan luas permukaan dan volume pori yang besar aktivasi yang cocok digunakan adalah aktivasi kimia. Selain itu aktivasi kimia memerlukan memerlukan waktu aktivasi kimia yang tidak terlalu tinggi dan tidak menghasilkan abu yang banyak. Aktivasi kimia biasanya menggunakan *activating agent* berupa $ZnCl_2$, KOH, dan H_3PO_4 .

Dari beberapa penelitian $ZnCl_2$ banyak digunakan sebagai *activating agent*. Pada penelitian yang dilakukan oleh (Cruz 2012), (Kristianto 2017), (Arie et al. 2017), (Y. Ma et al. 2014), menunjukkan bahwa karbon aktif yang dihasilkan memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dari 1000 m^2 dan volume pori yang besar. Selain itu $ZnCl_2$ digunakan juga sebagai

katalis, dimana katalis tersebut dapat meningkatkan *yield hydrochar* yang dihasilkan karena mengurangi pembentukan tar (Nakagawa, Molina-Sabio, and Rodríguez-Reinoso 2007). $ZnCl_2$ memiliki suhu aktivasi untuk hasil maksimum di suhu 500 – 600 °C. Sejauh ini penelitian menggunakan kulit kakao untuk karbon aktif dengan penambahan *doping* dan katalis secara bersamaan belum pernah dilakukan. Namun, untuk penambahan *doping* saja atau katalis saja sudah pernah dilakukan.

Selain itu modifikasi permukaan pada karbon aktif sudah diteliti oleh (He et al. 2021), (Arie et al. 2017), (B. Li et al. 2016), (Han et al. 2019), (J. Chen et al. 2016) menunjukkan pertambahan luas permukaan karbon aktif dan volume pori, serta gugus fungsi pada permukaan karbon aktif. Modifikasi bisa dilakukan dengan *doping*. *Doping* yang ditambahkan bisa berupa nitrogen (urea, ammonia, chitosan, dll) atau asam oksidator (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , dll). Namun dari penelitian yang dilakukan oleh (Wibowo, Setiawan, and Ismadji 2004), penggunaan asam terutama HNO_3 dapat mengurangi luas permukaan dan volume pori, sehingga dipilih nitrogen sebagai bahan doping. Pembuatan karbon aktif dari kulit kakao masih jarang digunakan, dan modifikasi umumnya menggunakan metode pirolisis sebaagai metode karbonisasinya, sehingga peneliti mencoba membuatnya dengan menggunakan metode HTC dan aktivasi kimia untuk melihat potensi dari kulit kakao sebagai bahan karbon aktif untuk elektroda superkapasitor dan karakteristik dari permukaan karbon aktifnya. Selain itu modifikasi permukaan dengan penambahan urea dan katalis masih belum pernah dilakukan sehingga akan dicoba pada penelitian ini.

1.2 Tema Sentral Masalah

98,73 % hasil perkebunan kakao merupakan limbah (CPH) dan tidak ada pemanfaatannya yang cukup untuk mengurangi jumlah limbah yang dihasilkan seiring produksi kakao yang jumlahnya bertambah di setiap tahunnya. Kulit kakao mengandung lignoselulosa (selulosa, hemiselulosa, dan lignin) yang dapat menjadi bahan karbon aktif. Hal ini karena saat proses karbonisasi, lignoselulosa dapat berubah menjadi karbon yang bila diaktivasi akan menjadi karbon aktif. Dengan pengolahan CPH menggunakan metode karbonisasi hidrotermal dan aktivasi secara kimia, diharapkan akan menjadi produk karbon aktif yang cocok untuk adsorban maupun elektroda pada superkapasitor. Namun karena nilai

kapasitansi yang kecil dari karbon aktif yang dihasilkan maka dilakukan modifikasi permukaan dengan *doping* nitrogen untuk meningkatkan kapasitansinya sehingga dapat dijadikan elektroda.

1.3 Identifikasi Masalah

Berdasarkan tema sentral masalah yang telah dirumuskan, dapat diidentifikasi beberapa masalah yang akan dikaji pada penelitian ini, yaitu :

1. Bagaimana pengaruh rasio perkursor urea terhadap karakteristik (gugus fungsi, luas permukaan, dan volume pori) karbon aktif yang dihasilkan menggunakan metode karbonisasi hidrotermal dan aktivasi secara kimia?
2. Bagaimana perbandingan karakteristik karbon aktif yang disintesis dengan karbonisasi hidrotermal (HTC) dan aktivasi kimia dibanding dengan metode pirolisis?

1.4 Premis

Berdasarkan studi pustaka yang telah dilakukan , diperoleh premis – premis penelitian yang akan tersaji pada Table 1.1.

1.5 Hipotesis

Hipotesis yang dapat dibuat berdasarkan premis – premis yang berhasil disusun dan studi pustaka yang dilakukan adalah sebagai berikut :

1. Semakin besar rasio nitrogen maka jumlah unsur nitrogen yang ada dipermukaan karbon aktif akan semakin besar (J. Chen et al. 2016; Han et al. 2019)
2. Pada metode karbonisasi hidrotermal menghasilkan *yield hydrochar* yang lebih besar dan karakteristik karbon aktif dimana luas permukaan dan volume pori yang dihasilkanakan lebih besar dibanding dengan metode pirolisis.

1.6 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah

1. Mengetahui proses pembuatan karbon aktif dari kulit kakao dengan metode

karbonisasi hidrotermal dan aktivasi secara kimia dengan menggunakan $ZnCl_2$.

2. Mempelajari pengaruh rasio perkursor nitrogen (urea) dan biomassa terhadap karakteristik (gugus fungsi, volume pori, dan luas permukaan) permukaan karbon aktif.

1.7 Manfaat Penelitian

1. Bagi industri, memberikan informasi mengenai pembuatan karbon aktif dari kulit kakao sehingga dapat dikembangkan lagi untuk meningkatkan nilai dari karbon aktif yang dihasilkan.
2. Bagi pemerintah, memberikan inspirasi/ide dalam pengolahan limbah kulit kakao yang jumlahnya cukup besar di Indonesia menjadi karbon aktif yang memiliki nilai jual dan kegunaan yang cukup besar bagi industry.
3. Bagi peneliti, memberikan informasi ilmiah mengenai metode yang digunakan dalam pembuatan karbon aktif dari kulit kakao, pengaruh variasi temperatur karbonisasi dan katalis $ZnCl_2$ serta penambahan perkursor nitrogen, terhadap karakteristik dari hydrochar dan karbon aktif (luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori) yang dihasilkan.
4. Bagi masyarakat, memberikan informasi mengenai manfaat dari kulit kakao selain pupuk dan pakan ternak sehingga dapat dimanfaatkan untuk keperluan sehari-hari maupun industri serta memberi lapangan pekerjaan baru bagi masyarakat.

1.8 Batasan Masalah

1. Limbah biomassa yang digunakan adalah kulit kakao
2. Proses karbonisasi yang digunakan adalah karbonisasi hidrotermal dengan variasi seperti Table 3.1 dengan sample perbandingan adalah metode pirolisis.
3. Variasi yang dilakukan adalah rasio perbandingan antara perkursor nitrogen berupa urea dengan kulit kakao serta penambahan $ZnCl_2$ sebagai katalis .

Tabel 1. 1 Tabel Premis

Peneliti	Bahan	Karbonisasi			Modifikasi Permukaan	Aktivasi				Hasil Percobaan terbaik
		Alat	Temperatur (celcius)	Katalis		Temperatur (celcius)	waktu (h)	Aktivator	Rasio activator/char	Luas Permukaan (m ² /g)
Cruzz 2012	CPH	Reaktor hidrotermal (pirolisis)	700	-	-	500, 650, dan 800	2	K ₂ CO ₃ , KOH, dan ZnCl ₂	1	Pada aktivasi dengan ZnCl ₂ di suhu 500 sebesar 724
Li 2020	Bambu	Reaktor hidrotermal (HTC)	200	ZnCl ₂	-	-	-	-	-	Luas permukaan <i>hydrochar</i> yang menggunakan katalis lebih besar yaitu 29,6
Marine 2006	Cherry Stones	Pirolisis	400 - 800	-	-	500	2	ZnCl ₂	1,2,3,4	pada rasio aktivasi 4 SSA yang didapat merupakan paling besar yaitu 1971
Wu 2019	Lignin	<i>Autoclave</i> (HTC)	180	ZnCl ₂	-	700		KOH	3	Luas permukaan terbesar pada perbandingan ZnCl terbesar (1) yaitu 2955

Peneliti	Bahan	Karbonisasi		Modifikasi Permukaan	Aktivasi				Hasil Percobaan Terbaik	
		Alat	Temperatur (celcius)		Temperatur (celcius)	waktu (h)	Aktivator	Rasio aktivator/char	Luas Permukaan (m ² /g)	Gugus fungsi
Song 2021	Rice Pod Husk	Pirolisis	500	Tidak Ada	600	1	KOH	2	Terbesar pada suhu 800 yaitu 1818,2	Tanpa chitosan nitrogen hanya 1,8% sedangkan dengan chitosan sebesar 8,61%
				Chitosan 1 : 1	600, 700, 800					
Han 2019	Ampas Tebu	Pirolisis	600	Urea	600,700,800	1	KOH	1,2,3,4	Terbesar pada rasio urea 15% dan suhu aktivasi 600 sebesar 1113	Gugus nitrogen terbesar pada suhu 600 rasio 1 yaitu 3,81 %
Chen 2016	Kulit Kelapa	Pirolisis	500	Urea 1:1	600 dan 700	1	KOH	1,2,3,4	Terbesar pada suhu 600 dan rasio aktivator 4 sebesar 1937	Gugus nitrogen terbesar pada suhu 600 rasio 2 yaitu 1,35 %
Lin 2019	<i>Peach gum</i>	HTC	180	<i>Hexandiamine</i> 3:1	700	2	KOH	3	1535	nitrogen sebanyak 3,86 %