

**PENGARUH RASIO IMPREGNASI UREA PADA
SINTESIS *N-DOPED* KARBON AKTIF DARI KULIT
KAKAO DENGAN METODE KARBONISASI
HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA**

Laporan Penelitian

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

oleh :

Sarah Adelina Jusak

(6141801072)

Pembimbing :

Ratna Frida Susanti, Ph.D.

Kevin Cleary Wanta, S.T., M.Eng.



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

2022

THE EFFECT OF UREA IMPREGNATION RATIO ON THE SYNTHESIS OF N-DOPED ACTIVATED CARBON FROM COCOA POD HUSK WITH HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND CHEMICAL ACTIVATION METHODS

Report on Research

Compiled to fulfill the final project required to earn a Bachelor's in Chemical Engineering

by:

Sarah Adelina Jusak

(6141801072)

Mentor :

Ratna Frida Susanti, Ph.D.

Kevin Cleary Wanta, S.T., M.Eng.



**CHEMICAL ENGINEERING GRADUATE STUDY PROGRAM
INDUSTRIAL TECHNOLOGY FACULTY
PARAHYANGAN CATHOLIC UNIVERSITY**

2022

LEMBAR PENGESAHAN

JUDUL : PENGARUH RASIO IMPREGNASI UREA PADA SINTESIS *N-DOPED* KARBON AKTIF DARI KULIT KAKAO DENGAN METODE KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA


CATATAN :

Telah diperiksa dan disetujui,
Bandung, 1 September 2022

Pembimbing 1


Ratna Frida Susanti, Ph.D.

Pembimbing 2


Kevin Cleary Wanta, S.T., M.Eng.



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

SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Sarah Adelina Jusak

NPM : 6141801072

dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian dengan judul :

**PENGARUH RASIO IMPREGNASI UREA PADA SINTESIS *N-DOPED* KARBON
AKTIF DARI KULIT KAKAO DENGAN METODE KARBONISASI
HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA**

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 sesuai dengan peraturan yang berlaku.

Bandung, 1 September 2022

Sarah Adelina Jusak
(6141801072)

LEMBAR REVISI

JUDUL : PENGARUH RASIO IMPREGNASI UREA PADA SINTESIS *N-DOPED* KARBON AKTIF DARI KULIT KAKAO DENGAN METODE KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA

CATATAN :

Telah diperiksa dan disetujui,
Bandung, 1 September 2022

Penguji 1


Arenst Andreas Arie, S.T., S.Si., M.Sc., Ph.D.

Penguji 2


Dr. Angela Justina K. S.T., M.T

ABSTRAK

Kemajuan teknologi saat ini menjadi hal yang sangat penting dalam kehidupan bermasyarakat, sehingga diperlukan perangkat penyimpanan energi untuk mendukung penggunaan energi terbarukan. Salah satu perangkat penyimpan energi adalah *Lithium Ion Capacitor* (LIC). Pengembangan LIC menjadi penting karena LIC memiliki *energy density* dan *power density* yang lebih tinggi, serta *cycle life* yang lebih panjang. Salah satu prekursor pembuatan karbon aktif sebagai elektroda adalah dengan menggunakan limbah biomassa. Indonesia memiliki limbah kulit kakao yang sangat tinggi dan hingga saat ini belum diolah, sehingga kulit kakao dipilih menjadi prekursor pembuatan karbon aktif pada penelitian ini. Selain karena ketersediaan limbah kulit kakao yang melimpah, kulit kakao juga mengandung lignoselulosa yang baik, sehingga cocok dimanfaatkan untuk pembuatan karbon aktif. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan dan rasio penambahan *doping* nitrogen terhadap karakteristik karbon aktif.

Pada penelitian ini, pembuatan karbon aktif dengan bahan baku kulit kakao (CPH) dilakukan melalui beberapa tahap yaitu *pre-treatment*, karbonisasi hidrotermal, aktivasi kimia. Pada *pre-treatment*, CPH dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 105°C selama 24 jam. Selanjutnya CPH yang sudah dikeringkan diimpregnasi dengan urea dan dikarbonisasi pada temperatur 200°C. Variasi penelitian ini dilakukan dengan rasio CPH : Urea sebesar 1:0, 1:1, 1:3, dan 1:5. *Hydrochar* yang dihasilkan dari tahap karbonisasi hidrotermal diaktivasi menggunakan ZnCl₂ dengan rasio *hydrochar* : ZnCl₂ = 1:4 pada temperatur 600°C. Bersamaan dengan proses aktivasi kimia, dilakukan juga penambahan urea sebagai *doping* pada proses aktivasi dengan rasio massa *hydrochar* : massa urea = 1:0, 1:1, 1:3, 1:5. Analisa yang dilakukan adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengamati struktur kristalinitas karbon aktif, *fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR) untuk menganalisis gugus fungsi yang ada di permukaan karbon aktif, dan *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) untuk menganalisis luas permukaan, volume pori, dan distribusi pori.

Penambahan urea sebagai *doping* nitrogen pada bahan baku CPH menyebabkan terjadinya penurunan *yield* baik terhadap *yield* *hydrochar* maupun *yield* karbon aktif. Namun demikian, peningkatan rasio urea sebagai *doping* nitrogen pada *hydrochar* akan meningkatkan *yield* karbon aktif. Selain itu, peningkatan rasio urea sebagai *doping* nitrogen baik pada proses karbonisasi hidrotermal maupun pada proses aktivasi kimia dapat meningkatkan luas permukaan, dimana dari analisis BET diperoleh luas permukaan terbesar adalah sebesar 1724,36 m²/g yang diperoleh dari *doping* nitrogen dengan rasio berat bahan baku : urea sebesar 1:3. Dari analisis XRD, diperoleh puncak (002) dan (100) untuk semua sampel berada pada rentang 25,46-25,59 dan 42,68-43,86. Selain itu, diperoleh juga bahwa sampel yang dianalisis memiliki sifat dominan amorphous. Dari analisis FTIR, diperoleh bahwa sampel *hydrochar* dengan *doping* nitrogen mengindikasikan terbentuknya gugus N-H dan C-N dan pada karbon aktif terbentuk gugus N-H, C-N, dan C=C=N.

Kata Kunci : Karbon aktif, N-Doping, kulit kakao, karbonisasi hidrotermal, aktivasi kimia ZnCl₂.

ABSTRACT

Technological advances are now very important in people's lives, so energy storage devices are needed to support the use of renewable energy. One of the energy storage devices is Lithium Ion Capacitor (LIC). The development of LIC is important because LIC has a higher energy density and power density, as well as a longer cycle life. One of the precursors for making activated carbon as an electrode is by using biomass waste. Indonesia has a very high waste of cocoa shells and until now it has not been processed, so that cocoa husks were chosen as a precursor for the manufacture of activated carbon in this study. In addition to the abundant availability of cocoa husk waste, cocoa husk also contains good lignocellulose, making it suitable for use in the manufacture of activated carbon. The purpose of this study was to determine the effect of addition and addition of nitrogen doping on carbon characteristics.

In this study, the manufacture of activated carbon with cocoa hull as raw material (CPH) was carried out through several stages, namely pre-treatment, hydrothermal carbonization, chemical activation. In the pre-treatment, CPH was dried using an oven at a temperature of 105°C for 24 hours. Then the dried CPH was impregnated with urea and carbonized at 200°C. Variations in this study were carried out with the ratio of CPH: Urea of 1:0, 1:1, 1:3, and 1:5. Hydrochar produced from the hydrothermal carbonization step was activated using $ZnCl_2$ with a ratio of hydrochar: $ZnCl_2 = 1:4$ at a temperature of 600°C. Simultaneously with the chemical activation process, urea was also added as doping in the activation process with a mass ratio of hydrochar: urea mass = 1:0, 1:1, 1:3, 1:5. The analyzes carried out were X-Ray Diffraction (XRD) to observe the crystallinity structure of activated carbon, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to analyze the functional groups present on the activated carbon surface, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) to analyze the surface area, pore volume and pore distribution.

The addition of urea as nitrogen doping in CPH raw material causes a decrease in yield, both for hydrochar yield and activated carbon yield. However, increasing the ratio of urea as nitrogen doping in hydrochar will increase the yield of activated carbon. In addition, increasing the ratio of urea as nitrogen doping either in the hydrothermal carbonization process or in the chemical activation process can increase the surface area, where from the BET analysis the largest surface area is 1724.36 m²/g obtained from nitrogen doping with the ratio of the weight of the raw material. : urea of 1:3. From XRD analysis, the peaks (002) and (100) for all samples were in the range of 25.46-25.59 and 42.68-43.86. In addition, it was also obtained that the analyzed sample had amorphous dominant properties. From the FTIR analysis, it was found that the nitrogen doped hydrochar sample indicated the formation of N-H and C-N groups and on activated carbon formed N-H, C-N, and C=C=N groups.

Key Words : Activated Carbon, N-Doped, Cocoa Pod Husk (CPH), Hydrothermal Carbonization (HTC), Chemical Activation $ZnCl_2$.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa karena atas segala rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian dengan judul “Pengaruh Rasio Impregnasi Urea pada Sintesis *N-Doped* Karbon Aktif dari Kulit Kakao dengan Metode Karbonisasi Hidrotermal dan Aktivasi Kimia” dengan baik dan tepat pada waktunya. Laporan penelitian ini disusun untuk memenuhi tugas akhir guna mencapai gelar sarjana (S-1) di Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan, Bandung.

Laporan penelitian ini dapat diselesaikan dengan baik berkat bantuan dan dukungan, baik secara moriil maupun materiil dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada seluruh pihak yang telah membantu penulis dalam menyusun laporan penelitian ini, khususnya kepada :

1. Ibu Ratna Frida Susanti, Ph.D. dan Bapak Kevin Cleary Wanta, S.T., M.Eng. selaku dosen pembimbing yang telah berkenan untuk meluangkan waktu, pikiran, dan tenaganya untuk memberikan bimbingan, pengarahan, saran-saran dan semangat selama penyusunan laporan penelitian ini,
2. Bapak Arenst A. Arie, S.T., S.Si., M.Sc., Ph.D. dan Ibu Dr. Angela J. Kumalaputri, S.T., M.T. yang berkenan untuk menguji dan membahas laporan penelitian ini,
3. Ibu Yohanna Fransiska Ferawati yang telah mau menemani penulis untuk berdiskusi selama proses penelitian dan proses pembuatan laporan penelitian.
4. Orang tua dan keluarga penulis yang selalu memberikan doa, semangat, dan dukungan selama proses penyusunan laporan penelitian ini,
5. Variant Januardi yang selalu meluangkan waktu untuk mendengarkan keluh kesah penulis dan menemani penulis dalam penyusunan laporan penelitian ini,
6. Rere, Cindy, Rico, Michelle, Gilberth, Shane, Lim, dan Nico yang bersedia meluangkan waktunya untuk berdiskusi dengan penulis dan selalu membantu menjawab segala pertanyaan penulis,
7. Teman-teman penulis yang telah memberikan saran dan dukungan, dan
8. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu, yang telah memberikan bantuannya dalam pelaksanaan dan penyusunan laporan ini.

Penulis menyadari bahwa laporan penelitian ini masih memiliki banyak kekurangan dan belum sempurna karena keterbatasan waktu, pengetahuan, dan kemampuan penulis dalam penyusunan laporan ini. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak terkait laporan penelitian ini.

Akhir kata, penulis mengucapkan terimakasih atas perhatian pembaca dan berharap agar laporan penelitian ini dapat bermanfaat bagi pembaca dan menjadi dasar untuk penelitian selanjutnya. Tuhan memberkati.

Bandung, 28 Agustus 2022
Penulis

Sarah Adelina Jusak

DAFTAR ISI

LAPORAN PENELITIAN	I
LEMBAR PENGESAHAN	II
LEMBAR REVISI	IV
KATA PENGANTAR.....	V
DAFTAR ISI.....	VII
DAFTAR GAMBAR.....	IX
DAFTAR TABEL.....	XI
ABSTRACT	XIII
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 LATAR BELAKANG.....	1
1.2 TEMA SENTRAL MASALAH.....	4
1.3 IDENTIFIKASI MASALAH.....	4
1.4 PREMIS	5
1.5 HIPOTESIS	5
1.6 TUJUAN PENELITIAN.....	5
1.7 MANFAAT PENELITIAN.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	12
2.1 KARBON AKTIF	12
2.2 PROSES SINTESIS KARBON AKTIF	15
2.2.1 Karbonisasi Karbon Aktif.....	16
2.2.1.1 Pirolisis.....	18
2.2.1.2 Karbonisasi Hidrotermal (HTC).....	20
2.2.1.3 Air Subkritik.....	24
2.2.1.4 Faktor – faktor yang Mempengaruhi Karbonisasi Hidrotermal	27
2.2.2 Aktivasi Karbon Aktif	28
2.2.2.1 Aktivasi Fisika.....	28
2.2.2.2 Aktivasi Kimia	29
2.2.2.3 Faktor - faktor yang Mempengaruhi Aktivasi Kimia.....	33
2.3 SUPERKAPASITOR	35
2.3.1 EDLC (<i>Electric Double Layer Capacitor</i>)	36
2.3.2 <i>Pseudo-capacitor</i>	37
2.3.3 <i>Hybrid Capacitor</i> atau <i>Asymmetric Capacitor</i>	38
2.4 BIOMASSA.....	43
2.5 INSTRUMEN ANALISIS KARBON AKTIF.....	45
2.5.1. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR).....	45
2.5.2. Brunauer Emmet Teller (BET).....	46

2.5.3. <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	47
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	49
3.1 TAHAP PENELITIAN	49
3.2 BAHAN DAN ALAT.....	49
3.3 SKEMA PENELITIAN.....	50
3.4 VARIASI VARIABEL PENELITIAN.....	51
3.5 PROSEDUR PERCOBAAN.....	51
3.5.1 <i>Pre-treatment</i> Kulit Kakao	51
3.5.2 Sintesis Karbon Aktif.....	52
3.5.2.1 Karbonisasi Hidrotermal.....	52
3.5.2.3 Aktivasi Kimia dengan $ZnCl_2$	54
3.5.3 Karakterisasi Karbon Aktif.....	55
3.6 LOKASI DAN JADWAL KERJA PENELITIAN.....	55
BAB IV PEMBAHASAN.....	56
4.1 VARIASI VARIABEL PENELITIAN.....	56
4.2 SINTESIS <i>HYDROCHAR</i> DENGAN KARBONISASI HIDROTERMAL.....	57
4.2.1 <i>Yield Hydrochar</i>	57
4.2.2 Sintesis Karbon Aktif dengan Metode Aktivasi Kimia	58
4.3 HASIL ANALISIS.....	59
4.3.1 Analisis Brunauer-Emmett-Teller (BET)	59
4.3.2 Analisis <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	62
4.3.3 Analisis <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	65
BAB V PEMBAHASAN	69
5.1 KESIMPULAN.....	69
5.2 SARAN.....	69
DAFTAR PUSTAKA.....	71
LAMPIRAN A <i>MATERIAL SAFETY DATA SHEET</i>	81
LAMPIRAN B CONTOH PERHITUNGAN	87

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Perbandingan struktur grafit (a) dan struktur turbostatik karbon aktif (b) ...	12
Gambar 2. 2 Struktur pori pada karbon aktif.....	13
Gambar 2. 3 Perbandingan bentuk karbon aktif serbuk (a) dengan karbon aktif granular (b) dan karbon aktif pelet (c).....	15
Gambar 2. 4 Perbandingan struktur graphitizable carbon atau soft carbon (a) dan non-graphitizable carbon atau hard carbon (b).....	15
Gambar 2. 5 Skema proses sintesis karbon aktif dari biomassa	16
Gambar 2. 6 Dekomposisi komponen lignoselulosa biomassa dengan perlakuan termokimia. (a) Evolusi fisik dan kimia dari fungsi temperatur pirolisis. (b) <i>Char yield</i> dari fungsi temperatur pirolisis.....	19
Gambar 2. 7 Mekanisme pembentukan partikel hydrochar dari selulosa dengan karbonisasi hidrotermal	22
Gambar 2. 8 Mekanisme sintesis <i>hydrochar</i> dari hemiselulosa dengan karbonisasi hidrotermal	23
Gambar 2. 9 Mekanisme sintesis <i>hydrochar</i> dari lignin dengan karbonisasi hidrotermal	24
Gambar 2. 10 Diagram fasa air.....	25
Gambar 2. 11 <i>Schematic illustration of electric double layer capacitor: (a) charge state, (b) discharge state</i>	37
Gambar 2. 12 <i>Pseudo-capacitor</i>	38
Gambar 2. 13 <i>Ragone plot of different energy-storage technologies</i>	39
Gambar 2. 14 Gugus fungsi nitrogen pada permukaan karbon	41
Gambar 2. 15 Mekanisme <i>charge</i> dan <i>discharge</i> LIC	42
Gambar 2. 16 Buah kakao	44
Gambar 2. 17 Mekanisme kerja FTIR.	46
Gambar 3. 1 Skema penelitian.....	50
Gambar 3. 2 Diagram alir proses <i>pre-treatment</i> kulit kakao	52
Gambar 3. 3 Diagram alir proses karbonisasi hidrotermal	53
Gambar 3. 4 Diagram alir proses aktivasi kimia dengan $ZnCl_2$	54

Gambar 4. 1 Grafik isothermal adsorpsi desorpsi N ₂	59
Gambar 4. 2 Kurva distribusi pori	62
Gambar 4. 3 Hasil FTIR CPH dan <i>hydrochar</i>	63
Gambar 4. 4 Hasil analisis FTIR karbon aktif.....	65
Gambar 4. 5 Grafik XRD (a) sampel AC-N-3-B (b) sampel AC-N-3-A	67

DAFTAR TABEL

Tabel 1. 1 Tabel premis	7
Tabel 2. 1 Perbandingan karbonisasi karbon aktif dengan metode pirolisis dan karbonisasi hidrotermal	16
Tabel 2. 2 Komposisi <i>raw material</i> CPH	44
Tabel 3. 1 Variasi variabel penelitian.....	51
Tabel 3. 2 Jadwal kerja penelitian	55
Tabel 4. 1 Variasi variabel penelitian.....	56
Tabel 4. 2 <i>Yield hydrochar</i>	57
Tabel 4. 3 Hasil <i>yield</i> karbon aktif	58
Tabel 4. 4 Hasil analisis BET karbon aktif.....	61

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penggunaan teknologi saat ini menjadi suatu hal yang sangat penting dalam kehidupan bermasyarakat, sehingga kemajuan teknologi semakin berkembang setiap tahunnya. Namun, tingkat penggunaan teknologi yang tinggi dan pengembangan teknologi yang cepat telah mendorong konsumsi energi menjadi semakin besar. Akibatnya, semakin banyak energi yang dibutuhkan, maka semakin banyak perangkat penyimpanan energi yang dibutuhkan. Perangkat penyimpanan energi biasanya digunakan untuk berbagai perangkat elektronik, misalnya laptop, telepon selular, dan tablet (Holzinger et al., 2019). Selain untuk perangkat elektronik, energi juga banyak dikonsumsi untuk memenuhi kebutuhan moda transportasi. Namun, energi yang lebih ramah lingkungan untuk moda transportasi masih terus dikembangkan, salah satunya adalah dengan menggunakan mobil listrik.

Dalam rangka pemenuhan kebutuhan energi yang besar, energi terbarukan juga saat ini sedang dalam tahap pengembangan yang *masive*. Hal ini dikarenakan, penggunaan energi berbahan bakar fosil seperti minyak bumi, gas alam, dan batubara telah lama digunakan dalam waktu yang lama, namun tidak ramah lingkungan karena menghasikan gas CO₂ dan menjadi salah satu sumber pemanasan global (Haryanto, 2017). Selain itu, ketersediaan bahan bakar fosil saat ini terus mengalami pengurangan, sehingga dibutuhkan energi terbarukan seperti sinar matahari, angin, dan air (Olabi, 2017; Alvin et al., 2019). Energi terbarukan tersebut diharapkan dapat memenuhi kebutuhan energi untuk penggunaan mobil listrik dan perangkat elektronik lainnya.

Agar dapat menyimpan energi terbarukan yang dihasilkan, dibutuhkan media perangkat penyimpanan energi. Perangkat penyimpanan energi yang umumnya digunakan adalah baterai dan superkapasitor. Namun, setiap perangkat memiliki keunggulan dan kelemahannya masing-masing. Superkapasitor memiliki *cycle life* yang lebih besar, *power density* yang lebih tinggi, dan kemampuan *charge-discharge* yang lebih cepat dibandingkan dengan baterai. Namun, superkapasitor memiliki *energy density* yang lebih kecil daripada baterai. Sedangkan baterai menjadi penyimpan energi yang paling sering digunakan karena dengan ukuran (volume) yang kecil, baterai dapat menyimpan energi dengan baik. Hal ini dikarenakan baterai memiliki kapasitas penyimpanan energi cukup besar serta dapat

memberikan tingkat daya yang sesuai untuk diaplikasikan pada berbagai perangkat kebutuhan sehari-hari, meskipun baterai memiliki kemampuan pengiriman daya yang lambat (Zhai et al., 2011).

Untuk menutupi kelemahan superkapasitor dan baterai, dilakukan pengembangan perangkat penyimpan energi lain yang dapat mengambil kelebihan dari superkapasitor dan baterai. Salah satu perangkat penyimpanan energi yang dikembangkan untuk menjawab permasalahan yang ada adalah *Lithium Ion Capacitor* atau LIC. Pengembangan LIC menjadi penting karena LIC memiliki *energy density* dan *power density* yang lebih tinggi, serta *cycle life* yang lebih panjang (Cao & Zheng, 2012). LIC sendiri merupakan salah satu jenis *hybrid* kapasitor. Dikatakan sebagai kapasitor *hybrid* karena menggabungkan elektroda yang berbeda yaitu *Lithium Ion Batteries* atau LIBs sebagai elektroda negatif dan *Electric Double Layer Capacitor* atau EDLC sebagai elektroda positif (Cao et al., 2014).

Walaupun sudah menggabungkan 2 jenis elektroda, LIC masih memiliki *energy density* yang lebih rendah dibandingkan dengan LIBs (Li et al., 2019). Hal ini terjadi karena adanya ketidakseimbangan antara anoda yang menyerupai baterai dan katoda yang menyerupai kapasitor (Wang et al., 2017). Untuk memperoleh *energy density* yang lebih tinggi, elektroda LIC harus memiliki luas permukaan yang besar, serta volume pori yang dominan adalah berjenis mikropori dan mesopori (Zhang et al., 2017). Salah satu bahan elektroda yang cocok dengan spesifikasi tersebut adalah karbon aktif. Hal ini dikarenakan karbon aktif mempunyai luas permukaan yang besar serta volume pori yang dominan mikropori dan mesopori (Gottipati & Mishra, 2010; Vangari et al., 2013). Karbon aktif juga dapat diberikan gugus N atau *N-doped* untuk meningkatkan konduktivitas elektrik dan kapasitansi (Hao et al., 2013).

Pada awalnya, produksi karbon aktif biasa dilakukan dengan bahan baku batu bara. Namun, karena bahan baku batubara keberadaannya terbatas dan tidak terbaharukan, maka diperlukan alternatif bahan baku lainnya. Salah satu alternatif bahan baku untuk pembuatan karbon aktif adalah limbah biomassa. Hal ini dikarenakan limbah biomassa memiliki kandungan lignoselulosa di dalamnya (Kar, 2020). Dengan memanfaatkan limbah biomassa, harga produksi karbon aktif menjadi lebih murah, karena Indonesia memiliki sumber daya alam yang sangat melimpah. Selain itu, pemanfaatan limbah biomassa juga membantu mengurangi permasalahan lingkungan. Salah satu bahan baku yang dapat digunakan untuk memproduksi karbon aktif yaitu limbah kulit kakao atau *Cocoa Pod Husk* (CPH).

CPH diperoleh dari produksi kakao yang merupakan salah satu komoditi perkebunan di Indonesia. Menurut data statistik perkebunan unggulan nasional tahun 2019-2021, Indonesia merupakan negara pengekspor kakao terbesar kedua belas di dunia. Dengan total luas area perkebunan kakao sebesar 1.560.944 ha (terdiri dari lahan pemerintah, swasta, dan *private*) dan total produksi kakao sebesar 734.796 ton, pada tahun 2019 Indonesia telah berhasil mengekspor kakao sebanyak 358.482 ton (Subagyono, 2020). Pada satu buah kakao, sebesar 33 % merupakan berat biji kakao yang digunakan sebagai bahan baku pada industri coklat. Sisanya yaitu sebesar 67 % beratnya merupakan kulit kakao atau *Cocoa Pod Husk* (CPH) yang dapat dikatakan sebagai limbah (Campos-Vega et al., 2018). Dengan besarnya jumlah produksi kakao di Indonesia, maka limbah yang dihasilkan juga sangat banyak. Selain karena jumlah ketersediaan CPH sangat banyak, CPH juga cocok digunakan sebagai bahan baku karbon aktif karena memiliki kandungan lignoselulosa yang baik (Cruz et al., 2012). Kandungan lignoselulosa yang terkandung dalam CPH antara lain 33,4 % lignin; 23,8 % selulosa; dan 8,2 % hemiselulosa (Susanti, dkk., 2020). Komposisi kandungan yang dimiliki CPH sudah cukup untuk menjadikan CPH sebagai alternatif prekursor pembuatan karbon aktif, karena tidak semua biomassa mengandung lignoselulosa yang baik, misalnya saja *coconut husk* yang hanya mengandung 23,7 % hemiselulosa, 3,54 % lignin, dan 0,52 % selulosa (Adeyi, 2010).

Proses pembuatan karbon terdiri dari dua tahap, yaitu proses karbonisasi dan proses aktivasi. Karbonisasi dilakukan untuk mengubah biomassa menjadi *char* atau padatan kaya karbon (Bansal dan Gonyal, 2005). Terdapat dua metode untuk melakukan karbonisasi, yaitu dengan menggunakan karbonisasi hidrotermal (*Hydrothermal Carbonization*) dan pirolisis. Metode HTC adalah metode karbonisasi yang terjadi pada temperatur 180 - 250 °C dengan menggunakan air subkritik (MacDermid-Watts et al., 2020). Sedangkan metode pirolisis adalah metode karbonisasi yang dilakukan pada kondisi *inert atmosphere* hingga temperatur berada dalam kisaran 500 – 800 °C dan dijaga pada temperatur yang diinginkan selama beberapa waktu (Bedia et al., 2018). Sama halnya dengan metode karbonisasi, terdapat dua metode aktivasi karbon aktif, yaitu aktivasi fisika dan aktivasi kimia. Aktivasi fisika adalah proses aktivasi dengan menggunakan perlakuan temperatur tinggi yaitu pada 500 – 1100 °C di bawah aliran gas selama beberapa jam, biasanya menggunakan CO₂, *steam*, udara, kombinasi dari jenis aliran gas, atau kombinasinya dengan jenis gas lain seperti CO atau N₂ (MacDermid-Watts et al., 2020; Ogungbenro et al., 2020; Yahya, Al-Qodah, et al., 2015). Aktivasi kimia adalah aktivasi yang dilakukan pada temperatur yang lebih rendah dan waktu

yang lebih singkat dibandingkan aktivasi fisika serta dengan menggunakan bahan kimia atau agen aktivator yang biasanya mengandung zat alkali dan logam alkali tanah serta beberapa asam seperti K_2CO_3 , $NaOH$, Na_2CO_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, H_3PO_4 , dan H_2SO_4 (Manocha, 2003; Yorgun et al., 2009).

Sintesis karbon aktif berbahan baku CPH sebenarnya sudah pernah dilakukan, namun umumnya penelitian dilakukan dengan menggunakan metode pirolisis dan aktivasi kimia. Selain itu, variasi penggunaan *N-Doped* pada sintesis karbon aktif dengan bahan baku CPH menggunakan metode karbonisasi hidrotermal dan aktivasi kimia juga belum pernah dipublikasikan secara resmi. Walaupun demikian, penelitian karbon aktif dengan bahan baku CPH menggunakan metode karbonisasi hidrotermal dan aktivasi kimia yang saat ini sedang dijalankan oleh tim peneliti karbon aktif UNPAR dilakukan dengan menggunakan variasi temperatur 200 dan 225°C menggunakan *doping* nitrogen dengan rasio berat CPH : urea sebesar 1:3, menggunakan aktivator $ZnCl_2$. Sedangkan pada penelitian ini, dilakukan penelitian baru dengan menggunakan variasi rasio *doping nitrogen* dengan rasio berat CPH : urea sebesar 1:0, 1:1, 1:3, dan 1:5 pada temperatur 200°C. Penggunaan *doping* nitrogen dilakukan untuk meningkatkan distribusi elektron material sehingga karbon aktif dapat mengalami peningkatan konduktivitas elektrik dan kapasitansi dan sekaligus meningkatkan luas permukaan secara signifikan (Hao et al., 2013).

1.2 Tema Sentral Masalah

Doping nitrogen merupakan salah cara modifikasi karbon aktif yang digunakan untuk meningkatkan kapasitansi elektrik dan konduktivitas elektrik. Namun demikian, penelitian dengan penggunaan variasi rasio berat impregnasi urea pada bahan baku CPH belum dilakukan. Oleh karena itu, pada penelitian ini, diharapkan dapat melihat pengaruh doping nitrogen terhadap sintesa karbon aktif.

1.3 Identifikasi Masalah

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

1. Bagaimana pengaruh penambahan doping nitrogen dengan menggunakan variasi rasio berat impregnasi CPH : urea sebesar 1:0, 1:1, 1:3, dan 1:5 pada proses

karbonisasi hidrotermal dengan aktivasi kimia terhadap perolehan dan karakteristik (gugus fungsi di permukaan, struktur, luas permukaan, volume pori, dan distribusi pori) *hydrochar* maupun karbon aktif yang dihasilkan?

2. Bagaimana pengaruh metode karbonisasi hidrotermal dan pirolisis terhadap perolehan dan karakteristik *hydrochar* maupun karbon aktif yang dihasilkan?

1.4 Premis

Berdasarkan studi pustaka yang telah dilakukan mengenai pembuatan karbon aktif, diperoleh premis-premis penelitian seperti yang tersaji pada Tabel 1.1.

1.5 Hipotesis

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

1. Penambahan doping nitrogen menyebabkan karbon aktif yang dihasilkan memiliki luas permukaan dan volume pori yang lebih besar dibandingkan dengan karbon aktif yang tidak diberikan doping nitrogen.

1.6 Tujuan Penelitian

1. Mempelajari pengaruh penambahan *doping* nitrogen dan rasio penambahan *doping* nitrogen terhadap karakteristik permukaan seperti luas permukaan, volume pori, dan gugus fungsi dari karbon aktif yang dihasilkan.

1.7 Manfaat Penelitian

1. Bagi industri, memberikan inovasi dalam pengembangan *lithium-ion capacitor* (LIC) menggunakan bahan baku alternatif yaitu CPH.
2. Bagi pemerintah, memberikan salah satu ide untuk mengolah CPH yang jumlahnya sangat besar sehingga memiliki nilai jual dan membantu mengurangi pencemaran lingkungan.
3. Bagi peneliti, memberikan informasi ilmiah mengenai metode yang digunakan dalam pembuatan karbon aktif dengan metode karbonisasi hidrotermal (HTC) dan aktivasi kimia menggunakan $ZnCl_2$ serta penambahan *doping* nitrogen

menggunakan bahan baku CPH, terhadap karakteristik *hydrochar* dan karbon aktif yang dihasilkan.

4. Bagi masyarakat, memberikan informasi mengenai manfaat dari CPH dan membantu mengurangi pencemaran lingkungan.

Tabel 1. 1 Tabel premis

Jenis Bahan Baku	Karbonisasi	Aktivasi	Dopant	Hasil	Pustaka
CPH (20 dan 40 mesh)	Pirolisis pada temperature 400, 500, 600, 700, dan 800	-	-	<ul style="list-style-type: none"> - Hasil percobaan terbaik adalah saat temperatur 800 °C disertai <i>washing</i> menggunakan HCl. Pada kondisi ini dihasilkan BET sebesar $342 \frac{m^2}{g}$. - <i>Yield biochar</i> terbesar adalah saat temperatur 400 °C, yaitu sebesar 40,7 %. - BET <i>char</i> yang dihasilkan dari karbonisasi adalah sebesar $118 \frac{m^2}{g}$, volume pori sebesar $0,09 \frac{cm^3}{g}$, dan <i>yield char</i> sebesar 59,7 %. 	(Tsai et al., 2020)
CPH (1 – 2 mm)	Pirolisis pada temperature 500°C, 1 jam	Aktivasi dengan CO ₂ , 700°C, 2 jam	-	<ul style="list-style-type: none"> - BET CPHAC setelah aktivasi adalah sebesar $502 \frac{m^2}{g}$, volume pori sebesar $0,5 \frac{cm^3}{g}$, <i>yield CPHAC</i> sebesar 72,5 %. - <i>Char</i> dan CPHAC memiliki besaran volume mesopori yang sama, yaitu $0,26 \frac{cm^3}{g}$. 	(Bello & Ahmad, 2011)

Tabel 1.1 Tabel premis (lanjutan)

Jenis Bahan Baku	Karbonisasi	Aktivasi	Dopant	Hasil	Pustaka
CPH (60 mesh)	Karbonisasi pada temperatur 250, 300, dan 350 °C, 2 jam	Aktivasi kimia, HCl 2M, T = 200 °C, 3 jam	-	<ul style="list-style-type: none"> - Pori baru terbentuk pada temperatur 350 °C. Pada temperatur 250 dan 300 °C tidak diperoleh ukuran porinya. - Pada temperatur 350°C, diperoleh luas area $9,662 \frac{m^2}{g}$, rata-rata diameter pori 5,14 nm, luas mikropori $2,724 \frac{m^2}{g}$, dan volume mikropori $0,001 \frac{cm^3}{g}$. 	(Rachmat et al., 2018)
CPH (1 - 2 mm)	Tidak ada data proses karbonisasi	Impregnasi ZnCl ₂ dengan rasio berat 1:3 dan 1:4, pada temperatur T = 60°C, 3 jam. Aktivasi kimia dengan HCl 0,1 M, 3 jam	-	<ul style="list-style-type: none"> - Rasio berat impregnasi ZnCl₂ 1:3 menghasilkan luas $287,5 \frac{m^2}{g}$. - Rasio berat berat impregnasi ZnCl₂ 1:4 menghasilkan luas $205,4 \frac{m^2}{g}$. - Rata-rata ukuran pori 3-4 mm. 	(Tejada et al., 2017)

Tabel 1.1 Tabel premis (lanjutan)

Jenis Bahan Baku	Karbonisasi	Aktivasi	Dopant	Hasil	Pustaka
CPH (0,25 - 0,5mm; 0,5 - 1mm)	Tidak ada data proses karbonisasi	Aktivasi dengan K ₂ CO ₃ , KOH, ZnCl ₂ . Rasio berat impregnasi 1:1. K ₂ CO ₃ dan KOH ditambahkan air : campuran 1:1, ZnCl ₂ tidak ditambahkan air, selama 2 jam. Variasi temperatur 500, 650, dan 800 °C	-	<ul style="list-style-type: none"> – Hasil pada T = 650 °C, ukuran 0,25-0,5 mm, dengan menggunakan ZnCl₂ menghasilkan BET <i>surface</i> paling baik, yaitu sebesar $780 \frac{m^2}{g}$ dan langmuir <i>surface area</i> sebesar $1064 \frac{m^2}{g}$, volume pori sebesar $0,58 \frac{m^3}{g}$ dan rata-rata ukuran pori 2,9 nm. – Hasil BET terbaik adalah dengan menggunakan ZnCl₂ pada T = 500°C dengan rasio berat impregnasi 1:5 diperoleh BET sebesar $456 \frac{m^2}{g}$. – Hasil mikropori terbesar dengan menggunakan aktivator ZnCl₂ pada T = 500°C, rasio berat impregnasi 1:4 dengan besaran mikropori sebesar $11,5 \frac{m^2}{g}$ atau 32 %. 	(Cruz et al., 2012)
Rubber Fruit Shell	Karbonisasi pada T = 450°C	Aktivasi dengan KOH temperatur 800 °C dan ZnCl ₂ temperatur 500 °C. Rasio berat impregnasi 1:3, 1:4, dan 1:5	-	<ul style="list-style-type: none"> – Hasil mikropori terbesar dengan menggunakan aktivator ZnCl₂ pada T = 500°C, rasio berat impregnasi 1:4 dengan besaran mikropori sebesar $11,5 \frac{m^2}{g}$ atau 32 %. 	(Suhdi & Wang, 2021)

Tabel 1.1 Tabel premis (lanjutan)

Jenis Bahan Baku	Karbonisasi	Aktivasi	Dopant	Hasil	Pustaka
Kulit Salak	Karbonisasi pada temperatur 225°C, 5 jam	Aktivasi kimia dengan <i>microwave heating</i> , rasio impregnasi biomassa : ZnCl ₂ = 1:2, 1:3, 1:4.	-	- Rasio impregnasi 1:4 menghasilkan luas yang permukaan paling tinggi.	(Kristianto et al., 2020)
Sekam padi	Karbonisasi pada temperatur 180 °C, 1 jam	Aktivasi kimia, dengan ZnCl ₂ dan FeCl ₃ , rasio biomassa : aktivator = 1:5, 3:5, 1:1, 7:5, 9:5 pada temperatur 500, 600, 700, 800 °C	-	- Hasil terbaik adalah pada saat rasio impregnasi 1:1 dan temperatur 600 °C dengan luas permukaan 1344,67 456 $\frac{m^2}{g}$.	(S. Zhang et al., 2020)
<i>Salix psammophila</i>	Karbonisasi pada temperatur 180, 210, 240, 270, dan 300 °C, 1 jam	Aktivasi kimia dengan ZnCl ₂ , rasio biomassa : ZnCl ₂ = 1:1, temperatur 700°C	-	- Hasil terbaik adalah pada saat temperatur 180°C, dengan BET sebesar 1308 $\frac{m^2}{g}$.	(X. Zhu et al., 2015)

Tabel 1.1 Tabel Premis (lanjutan)

Jenis Bahan Baku	Karbonisasi	Aktivasi	Dopant	Hasil	Pustaka
<i>Granulated White Sugar</i>	Karbonisasi pada temperatur 200 °C	Aktivasi kimia dengan ZnCl ₂ , rasio biomassa : ZnCl ₂ = 1:4, temperatur 700 °C	-	- BET yang diperoleh adalah sebesar 210 $\frac{m^2}{g}$.	(Härmas et al., 2017)
<i>Dry Indian Oil Sardine Fish</i>	Karbonisasi pada temperatur 150 °C	Aktivasi kimia dengan ZnCl ₂ pada temperatur 550, 600, dan 650 °C, rasio impregnasi biomassa : ZnCl ₂ = 1:1, 1:2, 1:3	N	- Hasil percobaan terbaik adalah saat rasio biomassa : ZnCl ₂ = 1 : 3 pada temperatur 550 °C, menghasilkan <i>total surface area</i> sebesar 1001 $\frac{m^2}{g}$, dengan volume total pori sebesar 0,719 $\frac{cm^3}{g}$.	(Wilson et al., 2017)
<i>Camellia sinensis waste</i>	Karbonisasi pada temperatur 120,160, 200, 240, dan 280°C	Tidak ada data aktivasi	N dan ZnCl ₂	- <i>Yield hydrochar</i> terbesar di peroleh pada kondisi 120 °C yaitu sebesar 80,7 % - BET terbesar adalah saat kondisi 240 °C, menghasilkan luas sebesar 63,1 $\frac{m^2}{g}$.	(Guo et al., 2021a)