

ANALISIS MIKROPOROSITAS PADA KARBON BERPORI DARI GELATIN (KPG) MENGGUNAKAN ADSORPSI-DESORPSI N₂ MODEL DUBININ–RADUSHKEVICH(D-R)

ANALYSIS OF MICROPOROSITY ON POROUS CARBON FROM GELATIN (KPG) USING N₂ ADSORPTION-DESORPTION BY DUBININ–RADUSHKEVICH (D-R) MODEL

MARIA ULFA

Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Negeri Sebelas Maret, Jl Ir Sutami 36A, Surakarta, Jawa Tengah, Indonesia 57126, telp./fax. (0274)545188

* email: ulfa.maria2015@gmail.com

DOI : 10.20961/alchemy.v13i1.4070

Received 2 December 2016, Accepted 11 March 2017, Published online 18 March 2017

ABSTRAK

Sampel karbon berpori dari gelatin (KPG) dengan mikropori telah disintesis dari gelatin dengan metode templating. Artikel ini melakukan analisis mikropori pada sampel KPG menggunakan persamaan Dubinin–Radushkevich. Hasil menunjukkan bahwa sampel KPG memiliki tipe mikropori dengan parameter empiris $n = 2$ yang menunjukkan tingginya derajat homogenitas KPG dengan tingkat pengisian pori yang tinggi. Plot D-R menunjukkan bahwa semakin tingginya rasio gelatin terhadap SBA-15 menyebabkan penurunan mikroporositas sampel. Namun hal tersebut meningkatkan ukuran dan volume pori karena keberhasilan proses *templating*. Hasil TEM menunjukkan adanya agregasi partikel karbon sedangkan hasil FTIR menunjukkan partikel karbon didominasi gugus fungsi oksigen dan hiD-Rokarbon. Energi adsorpsi berkisar antara 5 - 10 kJ/mol dengan nilai $n = 2$ yang menunjukkan adsorpsi nitrogen terhadap karbon KPG terjadi secara fisik yang selanjutnya dapat diaplikasikan untuk proses adsorpsi gas.

Kata kunci: analisis mikropori, dubinin–radushkevich, homogenitas, porositas, karbon.

ABSTRACT

Porous gelatin carbons (KPG) sample with micropores were synthesized from gelatin via templating method. This study analyzed microporosity using the Dubinin–Radushkevich (D-R) equation. The result shows that KPG sample has microporous type with empirical parameter $n = 2$ which describing the homogeneous degree of KPG with the high order of micropore filling. D-R plot shows that the increasing the ratio of gelatin to SBA-15 led to the decreasing the microporosity of samples. However, this increases the size and pore volume due to the success of templating process. The result of TEM shows the carbon particle aggregation and FTIR result shows that carbon particle were dominated by the functional group of oxygen and hiD-Rocarbon. The energy of adsorption range of

5 - 10 kJ/mol and a value of $n = 2$ demonstrated that the adsorption of nitrogen on the porous gelatin carbon (KPG) physically occurred which is applicable to the next gas adsorption process.

Keywords: microporous analysis, dubinin–radushkevich, homogeneity, porous, carbon.

PENDAHULUAN

Adsorben mikropori dapat menjadi material yang efektif untuk mengurangi emisi dari gas buang industri dan bahan bakar kendaraan (Coluccia *et al.*, 1999). Kapasitas adsorpsi material terutama karbon adalah parameter penting untuk mendesain sistem adsorpsi. Oleh sebab itu kajian tentang model untuk memprediksi adsorpsi pada permukaan adsorben menjadi tema yang menarik bagi banyak peneliti. Model-model yang umum digunakan untuk mengkaji sistem adsorpsi antara lain BET, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, dan Dubinin-Astakhov.

Dubinin menemukan persamaan untuk menggambarkan adsorpsi permukaan pada adsorben mikropori yang disebut persamaan Dubinin–Radushkevich (D-R) (Nguyen *and* Dubinin, 2001). Persamaan D–R berdasarkan teori potensial Polanyi adsorpsi fisik merupakan persamaan yang dinilai paling tepat untuk memperkirakan kapasitas adsorpsi pada material mikropori dibanding model lainnya (Lashaki *et al.*, 2012; Dubinin, 1970). Pendapat ini didasarkan pada beberapa alasan. Pertama, persamaan D-R melibatkan kapasitas adsorpsi volumetrik adsorben. Hal ini berkaitan dengan potensial adsorpsi dengan besar volume adsorpsi. Kedua, persamaan D-R melibatkan harga konstanta dan koefisien afinitas. Harga konstanta afinitas adalah rasio antara potensial adsorpsi pada adsorbat dengan adsorbat referensi sehingga persamaan D-R memiliki reliabilitas yang lebih tinggi dibanding model persamaan lainnya dalam menentukan kapasitas adsorpsi (Nguyen *and* Dubinin, 2001). Koefisien afinitas tergantung sifat khas adsorbat dan adsorben sehingga persamaan D-R oleh beberapa peneliti lebih disukai karena diperkirakan persamaan ini mendekati ukuran volume pori adsorben yang sesungguhnya. Kemampuan untuk mendeteksi kehomogenan mikropori adalah keunggulan utama metode D-R karena homogenitas mikropori tidak bisa dideteksi dengan metode BET.

Model persamaan D-R banyak diaplikasikan untuk mengkorelasikan kesetimbangan adsorpsi pada adsorben mikropori dengan asumsi dasar bahwa mekanisme adsorpsi dalam mikropori adalah mekanisme pengisian volume (Dubinin *and* Astakhov, 1980). Postulat dasar pada perkembangan teori D-R menyatakan bahwa fungsi potensial

adsorpsi (A) adalah hubungan linier antara suhu dan tekanan relatif saat adsorpsi. Hubungan potensial adsorpsi dengan suhu dan tekanan digambarkan dengan rumus $A = RT \ln (P/P_0)$ disepakati terjadi pada kondisi yang dipersyaratkan secara termodinamik.

Persamaan D-R disempurnakan oleh Dubinin-Astakhov yang menyatakan bahwa pengukuran heterogenitas adsorben mikropori disajikan dengan distribusi ukuran pori yang lebar. Nilai n secara eksplisit adalah gambaran ketebalan distribusi energi yang berhubungan dengan distribusi ukuran pori pada berbagai keadaan. Kisaran nilai $n = 1 - 4$ teramati pada sebagian besar adsorben karbon. Secara umum nilai $n > 2$ adalah nilai khas untuk padatan karbon dengan pori penyaring molekular homogenitas tinggi dan $n = 2$ adalah nilai khas untuk mikropori kecil yang heterogenitas tinggi. Pada kajian ini akan dilakukan karakterisasi karbon menggunakan adsorpsi gas nitrogen. Persamaan D-R digunakan untuk mendeteksi homogenitas pori karbon sebagai adsorben.

Pada kajian ini, gelatin diaktivasi menggunakan asam sulfat kemudian dipirolisis untuk menghasilkan karbon aktif mikropori dengan permukaan yang heterogen. Untuk mengkarakterisasi dan memverifikasi distribusi energi dari karbon gelatin. Eksperimen adsorpsi nitrogen dilakukan pada suhu 300 °C. Pemilihan nitrogen sebagai gas model adalah untuk menggambarkan lepasnya gas dan untuk aplikasi potensial dari karbon. Untuk menggambarkan *Isoterm* adsorpsi nitrogen, persamaan D-R diuji untuk digunakan dalam pengamatan tingkat homogenitas pori karbon pada proses adsorpsi padatan mikropori. Selanjutnya akan dipelajari pengaruh rasio cetakan silika mesopori SBA-15 dengan prekursor karbon dengan tingkat homogenitas pori. Akhir kajian ini mendapatkan hasil bahwa persamaan D-R sangat tepat diaplikasikan untuk mengkarakterisasi homogenitas pori karbon dari gelatin (KPG). Hasil akhir selanjutnya adalah didaptkannya informasi antara pengaruh rasio SBA-15 terhadap gelatin dengan tingkat homogenitas karbon.

Dengan mengacu bahwa mekanisme adsorpsi pada mikropori adalah proses pengisian volume (RoD-Ríguez-Guerrero *et al.*, 2008), maka derajat pengisian (θ) didefinisikan sebagai:

$$\theta = \frac{W}{W_0} \dots\dots\dots (1)$$

Dimana W adalah volume yang terisi pada mikropori ketika tekanan relatif adalah P/P_0 dan W_0 adalah volume maksimum yang terisi pada mikropori.

Persamaan ini hampir selalu berhasil diaplikasikan untuk menggambarkan kesetimbangan satu jenis adsorbat menjadi kurva tunggal yang menghitung pengaruh suhu

dan ketika faktor penggabungan β , interaksi polar antara adsorben dan adsorbat yang berbeda dimana β sama dengan 1 terhadap adsorbat referensi (Dubinin, 1970).

Postulat dasar pada perkembangan teori ini adalah θ sebagai fungsi potensial adsorpsi A

$$\theta = f\left(\frac{A}{E}\right) \dots\dots\dots (2)$$

$$\theta = f\left(\frac{A}{BE_0}\right) \dots\dots\dots (3)$$

Dimana E adalah energi karakteristik satu adsorbat dan E_0 adalah adsorbat referensi untuk padatan yang diuji. Potensi adsorbat memiliki persamaan :

$$A = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots\dots (4)$$

Contoh benzena diambil Dubinin sebagai adsorbat referensi untuk material karbon karena kesamaan antara cincin benzena dan susunan heksagonal atom karbon pada grafit bidang basal (Wu *et al.*, 2014). Pada bentuk dasar, persamaan D-R dapat ditulis berikut:

$$\theta = e^{-\left(\frac{A}{E}\right)^2} \dots\dots\dots (5)$$

Gabungan persamaan 1 dan 5 didapatkan persamaan:

$$\frac{w}{w_0} = e^{-\left(\frac{R}{E}\right)^2 \left[T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^2} \dots\dots\dots (6)$$

Ketika volume berbasis jumlah pada persamaan 6 diganti dengan model berbasis jumlah akan didapatkan persamaan:

$$\frac{a}{a_0} = e^{-\left(\frac{R}{E}\right)^2 \left[T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^2} \dots\dots\dots (7)$$

Persamaan 7 ketika dioperasikan dengan ln akan menjadi:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{R}{E}\right)^2 \left[T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^2 \dots\dots\dots (8)$$

Ketika jumlah adsorpsi $\ln a$ diplotkan terhadap $T \ln (P/P_0)^2$, e dan a_0 maka didapatkan dari slope dan intersep hubungan liner persamaan 8. Hal ini menunjukkan persamaan 8 bahwa a setara dengan jumlah adsorpsi tertinggi (terjenuh) a_0 ketika tekanan setara dengan tekanan jenuh P_0 .

Kesimpulannya, a setara dengan nol ketika P mendekati nol, sehingga kurva persamaan *Isoterm* harus melewati titik origin dimana kondisi berada dalam kondisi termodinamik yang dipersyaratkan (Gauden *et al.*, 2004).

Dubinin *and* Astakhov mengembangkan Persamaan 2 dengan menambahkan parameter tambahan n menjadi persamaan :

$$\theta = f\left(\frac{A}{E}, n\right) \dots\dots\dots (9)$$

Fungsi f adalah sebagai fungsi distribusi pengisian mikropori θ diatas diferensial molar adsorpsi dan n adalah parameter yang dihubungkan dengan fungsi distribusi. Persamaan Dubinin *and* Astakhov dapat digambarkan pada persamaan 10, ketika bentuk fungsi distribusi Weibull sama dan dipilih untuk f menjadi persamaan 10:

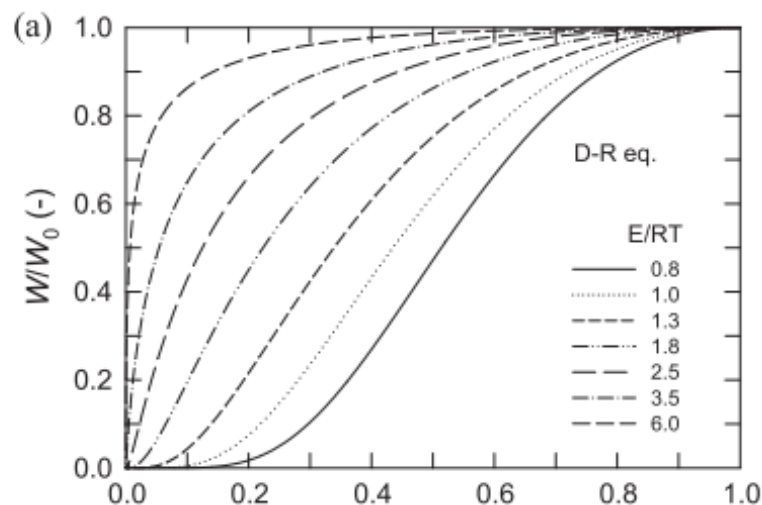
$$\frac{w}{w_0} = e^{-\left(\frac{R}{E}\right)^n \left[T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^n} \dots\dots\dots (10)$$

Persamaan ini mengikuti aturan uji heterogenitas adsorben mikropori seperti distribusi diameter pori. Nilai n menggambarkan ketebalan distribusi energi yang berhubungan dengan distribusi ukuran pori pada kondisi yang kompleks. Material jenis mikropori memiliki nilai n pada kisaran 1-4 dengan klasifikasi untuk yang memiliki homogenitas tinggi memiliki $n = 2$ sedangkan homogenitas rendah atau dengan kata lain memiliki heterogenitas tinggi nilai $n > 2$. Karakter kurva D-A dan D-R dapat dilihat dengan memahami sisi dimensi bentuk persamaan D-R hasil gabungan persamaan 6 dan 7:

$$\ln\left(\frac{w}{w_0}\right) = \ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left[T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^2 \dots\dots\dots (11)$$

Persamaan 11 memiliki tiga dimensi grup yaitu $\left(\frac{E}{RT}\right)$ (energi adsorpsi), $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ (pemicu adsorpsi) dan $\left(\frac{w}{w_0}\right)$ atau $\left(\frac{a}{a_0}\right)$ (pengisian pori saat adsorpsi). Gambar 1 adalah hasil penelitian adsorpsi gas pada karbon aktif (Wu *et al.*, 2014). Gambar 1 menunjukkan karakteristik kurva adsorpsi dengan memplot $\left(\frac{w}{w_0}\right)$ terhadap $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ pada berbagai nilai $\left(\frac{E}{RT}\right)$. Jelas bahwa $\left(\frac{w}{w_0}\right)$ meningkat dengan semakin meningkatnya $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ dan karakter kurva menyatakan inversi ukuran -S pada $\left(\frac{E}{RT}\right)$ kisaran 0,8 - 1,8 ketika $\left(\frac{E}{RT}\right)$ meningkat dari 1,8 ke 3,5. Karakter kurva meningkat lembut namun meningkat cepat ketika $\left(\frac{E}{RT}\right) > 3,5$. Kisaran $\left(\frac{E}{RT}\right)$ untuk adsorpsi nitrogen pada karbon adalah sekitar 1,1 - 2,0. Pengisian

mikropori selama adsorpsi bisa digambarkan pada plot $\log \left(\frac{W}{w_0} \right)$ terhadap $\log P/P_0$ berdasarkan persamaan D-R (Lashaki *et al.*, 2012).



Gambar 1. Contoh kurva adsorpsi pada karbon aktif berdasarkan persamaan D-R dari plot P/P_0 vs. W/W_0 (hasil penelitian Wu *et al.* 2014).

$$\ln \left(\frac{W}{w_0} \right) = \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) = - \left(\frac{RT}{E} \right)^n \left[T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^n \dots\dots\dots (12)$$

Bentuk tak berdimensi dari persamaan D-R dapat ditemukan dari persamaan 10. Karakter kurva D-R maupun D-A dibangun dengan memplotkan $\left(\frac{W}{w_0} \right)$ terhadap $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ untuk $\left(\frac{E}{RT} \right) = 1,0$ dan $2,0$ pada kisaran $n = 1,0 - 2,5$. Ketika $n = 2$, persamaan 12 sama dengan persamaan D-R. Karakter kurva bervariasi sesuai nilai n . Nilai $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ ketika terjadi transisi terbesar menurun dengan menurunnya nilai n ketika $\left(\frac{E}{RT} \right) = 2$, artinya bahwa pada nilai n rendah, fraksi mikropori ada lebih banyak pada tekanan rendah. Penelitian terdahulu menggunakan adsorben 6 sampel karbon aktif untuk adsorpsi karbondioksida. Karbon aktif dipreparasi menggunakan KOH dengan variasi konsentrasi 0,5 - 2,5 M. Nilai n dilaporkan pada literatur adsorpsi karbondioksida pada 6 karbon aktif memiliki kisaran $n = 1,17 - 1,91$ (Zhou *et al.*, 2004).

Pada penelitian ini akan dilakukan kajian analisis mikropori pada sampel karbon berpori dari gelatin (KPG) menggunakan persamaan Dubinin–Radushkevich dari data adsorpsi-desorpsi nitrogen. Sampel KPG disintesis dari gelatin dengan metode *templating*. Tujuan penggunaan persamaan Dubinin–Radushkevich dalam analisis KPG adalah untuk mendapatkan informasi tentang derajat homogenitas sampel. Selanjutnya akan dilakukan investigasi tentang hubungan homogenitas pori sampel dengan rasio gelatin terhadap silika

mesopori SBA-15 sebagai cetakan padat melalui karakterisasi menggunakan data *Isoterm* adsorpsi nitrogen, TEM dan FTIR. Informasi porositas dan karakter sampel KPG pada penelitian diharapkan dapat digunakan sebagai model dalam proses adsorpsi gas baik dalam pengolahan limbah maupun proses industri yang lebih kompleks.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelatin hasil ekstraksi sebagaimana prosedur yang telah dilakukan peneliti sebelumnya (Ulfa *et al.*, 2015b). Semua Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini tergolong *analytical grade* yang diperoleh dari Merck antara lain: asam sulfat, asam klorida, n-heksana, dan NaOH. Silika mesopori jenis SBA-15 dengan spesifikasi: diameter pori 7 - 9 nm, luas permukaan 560 m²/g, volume pori 1,0 cm³/g diperoleh dari PTG Merk Six-C Material Company (China).

Sintesis Karbon berpori dari gelatin (KPG)

Karbon berpori dari gelatin (KPG) disintesis menurut prosedur dari Ryoo *et al.* (2001) dan Joo *et al.* (2001) dengan sedikit modifikasi menurut prosedur Ulfa *et al.* (2016, 2015b, 2014a, 2014b). Material KPG disintesis menggunakan SBA-15 sebagai cetakan dan gelatin sebagai prekursor karbon. Rasio berat gelatin: SBA-15: air sebesar 10:1:10 (b/b). Sampel KPG diberi label KPG-x, dengan x menyatakan variasi jumlah SBA-15 dalam rasio yang ditetapkan, misalnya KPG-2 berarti rasio gelatin: SBA-15: air sebesar 10:2:10 (b/b). Seluruh material dengan rasio tersebut di campurkan dalam larutan berisi 0,2 mL asam sulfat pekat dan 100 mL air secara homogen selama 2 jam. Pencampuran hingga homogen bertujuan agar karbon terinfiltrasi ke dalam cetakan dan melapisi dinding cetakan. Campuran tulang ini selanjutnya dipanaskan di oven pada temperatur 100 °C selama 7 jam kemudian temperatur dinaikkan menjadi 160 °C selama 7 jam agar terjadi dehidrasi. Setelah komposit gelatin/SBA-15 mengandung masa organik terkarbonisasi parsial, selanjutnya ditambahkan larutan gelatin yang mengandung setengah dari rasio awal. Komposit gelatin/SBA-15 kemudian dipanaskan lagi temperatur 100 °C selama 6 jam dilanjutkan pemanasan pada temperatur 160 °C selama 6 jam menjadi serbuk hitam. Kemudian dilakukan pirolisis dengan pemanasan 900 °C selama 3 jam. Keseluruhan karbonisasi dilakukan laju pemanasan 5 °C/menit di bawah aliran gas argon. Kemudian dilakukan pelepasan silika dengan NaOH 2 M diikuti pencucian, penyaringan dan pengeringan

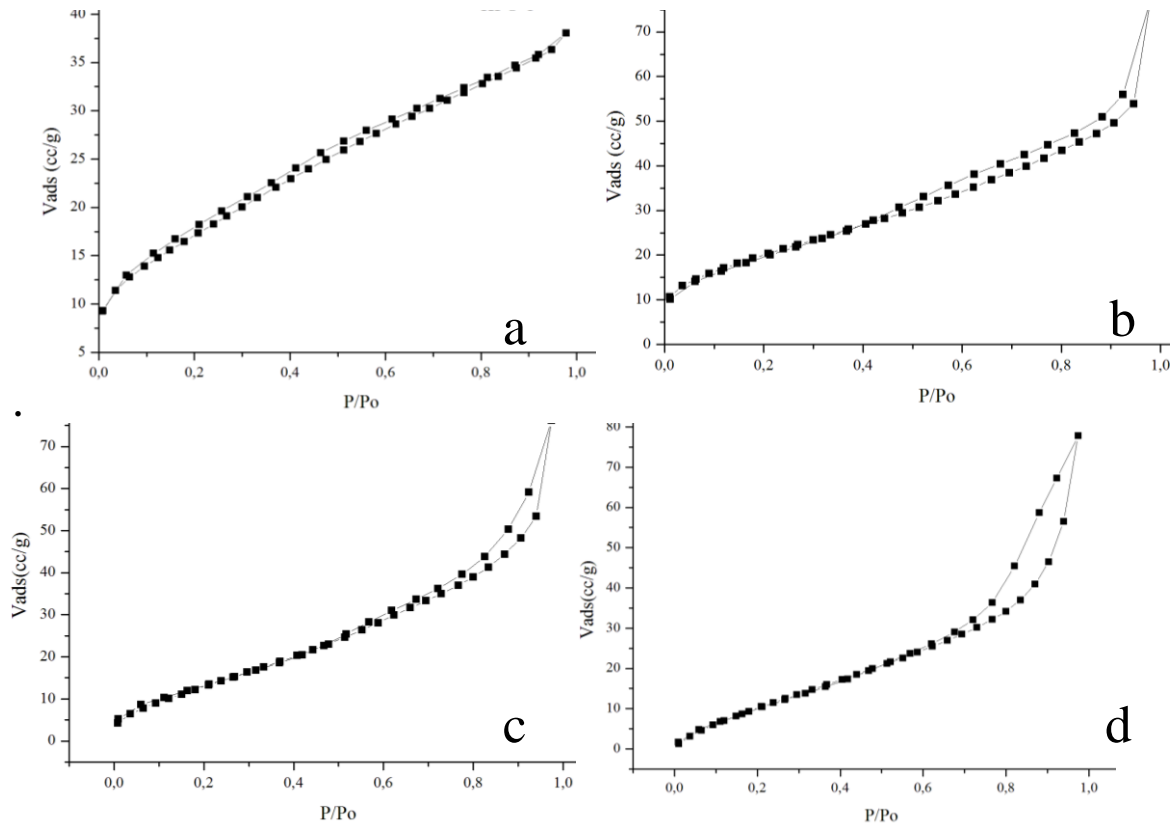
Karakterisasi

Porositas material KPG diamati menggunakan adsorpsi-desorpsi nitrogen pada temperatur (196 °C) dengan instrumen analisa sorpsi volumetric (Quantachrome Autosorb 1 *sorption analyzer*). Berat sampel pada kisaran 0,011 - 0,049 g dengan waktu pengeluaran gas 13 jam dan waktu analisis sekitar 80,3 menit. Suhu pengeluaran gas 300 °C dengan temperatur *bath* 77 K. Tekanan udara yang digunakan sebesar 760 mmhg atau 1 atm sedangkan tekanan kritik 33,5 atm. Adsorpsi-desorpsi menggunakan adsorbat nitrogen pada suhu kritik 126 K. Densitas adsorben 2,15 g/cc sedangkan densitas cairan 0,8 g/cc. Sebelum pengukuran dilakukan *degassing* pada temperatur 300 °C selama 13 jam dalam vakum. Luas permukaan spesifik dihitung menggunakan metode Dubinin–Radushkevich (D-R) pada kisaran tekanan relatif 0,05 - 0,99 Total volume pori diperoleh dari volume nitrogen yang teradsorpsi pada tekanan relatif 0,999. Data adsorpsi *Isoterm* D-R pada kisaran $P/P_0 = 0,03 - 0,3$ mewakili mikropori dan $0,03 - 0,7$ mewakili mesopori. Mikropori dihitung menggunakan metode D-R. Kurva linier D-R plot berkisar dilakukan pada $P/P_0 = 0,04 - 0,20$). Kisaran D-R plot menggambarkan secara statistik adsorpsi nitrogen dalam membentuk monolayer terjadi. Morfologi material diamati dengan TEM dengan *resolving power* 1,9 Å dioperasikan pada 120 kV (*Philips CM30*). Padatan sampel didispersikan dalam n-heptana menggunakan alat ultrasonikasi kemudian suspensi dilapiskan pada karbon (*carbon coated grids*). Gambar TEM diambil dari beberapa bagian yang berbeda pada sampel yang sama yang telah terdispersi dalam etanol. Pengolahan gambar TEM menggunakan program *scion image* (www.image-analyze.software.informer.com). Program *scion image* digunakan untuk mendapatkan informasi distribusi ukuran partikel. TEM juga diolah dengan *Fast Fourier Transform* (FFT) sebagai penyaring panjang gelombang (*wavelet filter*) untuk meminimalkan gangguan (*noise*) dan meningkatkan titik kontras. Terakhir, latar belakang gangguan dihilangkan sehingga intensitas lebih rendah dari ambang batas warna gambar. Analisis gugus fungsi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dengan metoda pelet KBr (*Shimadzu 2100 spectrometer*, resolusi $0,5 \text{ cm}^{-1}$). Spektrum direkam pada daerah $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

PEMBAHASAN

Adsorpsi gas inert adalah langkah umum yang dilakukan banyak peneliti sebagai langkah utama sebelum melakukan identifikasi struktur pori adsorben (Bandosz *and* Petit 2009; Yan *et al.* 2008; Li *et al.* 2011). *Isoterm* menunjukkan tipe Langmuir. *Isoterm* bagian awal pada P/P_0 sekitar nol menggambarkan dominasi pengisian mikropori yang diawali

pelapisan pertama (*single layer*) dinding permukaan material. Pada tekanan relatif sekitar 0,1 - 0,8 *Isoterm* berbentuk plat mendatar dengan sedikit slope mengindikasikan adanya adsorpsi multilayer pada daerah permukaan eksternal. Berdasarkan Gambar 2, material karbon KPG-1 masuk kategori padatan mikropori dengan luas permukaan eksternal yang kecil. KPG dimasukkan dalam kategori mikropori dengan pertimbangan bahwa *Isoterm* secara jelas menunjukkan tipe I dan rasio mikropori terhadap non mikropori hampir 90 % dari seluruh luas permukaan material.



Gambar 2. *Isoterm* adsorpsi-desorpsi sampel (a) KPG1; (b) KPG-2; (c) KPG-3 dan (d) KPG-4.

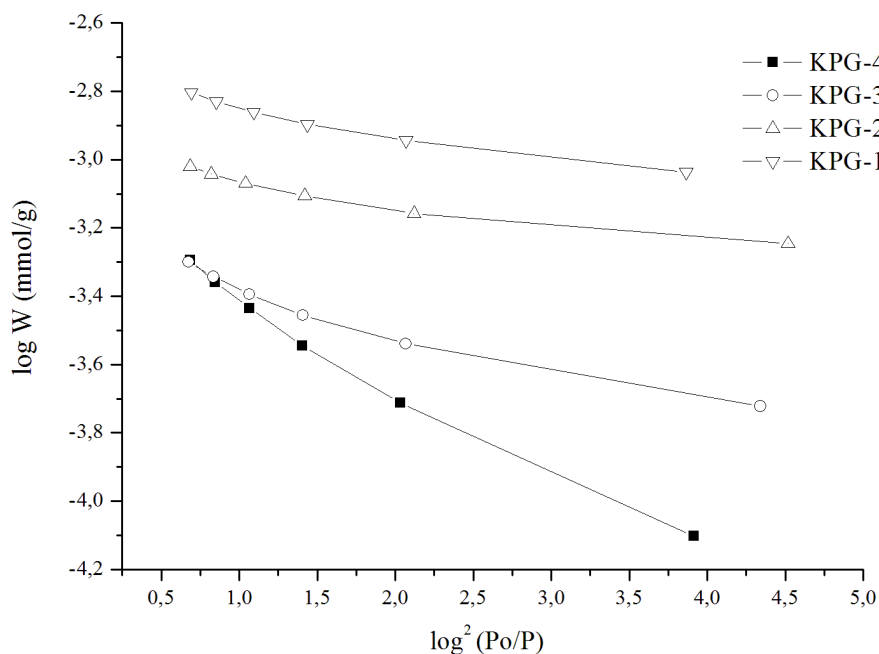
Tabel 1. Data porositas sampel karbon gelatin KPG dari *Isoterm* adsorpsi nitrogen 77 K.

Kode sampel	Rasio gelatin:SBA-15 (b/b)	Luas permukaan mikropori (S_{D-R}) (m^2/g)	Volume Pori (V_{D-R}) (cc/g)	Jari-jari pori (D_{D-R}) (\AA)	Energi adsorpsi (kJ/mol)
KPG-1	100:1	69.710	0.025	12.337	10.538
KPG-2	100:2	83.861	0.030	13.857	9.381
KPG-3	100:3	51.922	0.018	17.281	7.523
KPG-4	100:4	47.666	0.017	25.854	5.028

Tabel 1 menunjukkan data porositas sampel dilengkapi dengan energi adsorpsi sampel KPG. Pada Tabel 1, Porositas sampel yang terlihat pada luas permukaan, diameter pori dan volume pori meningkat dengan makin menurunnya rasio berat gelatin dan SBA-15. Tabel 1 menunjukkan luas permukaan mikropori pada KPG-2 lebih besar dari KPG-1.

Hal ini diperkirakan terjadi karena minimnya proses infiltrasi ke pori SBA-15. Pada penelitian sebelumnya telah berhasil mensintesis karbon mesopori dengan kerangka karbon pipa heksagonal yang disebabkan keberhasilan infiltrasi larutan gelatin ke dalam pori SBA-15 (Ulfa, 2015a; Ulfa *et al.*, 2014a). Rasio gelatin dan SBA-15 sebagai cetakan memegang peran penting dalam proses infiltrasi. Semakin tinggi rasio gelatin-SBA-15 maka semakin sulit gelatin masuk ke dalam pori SBA-15. Hal ini menyebabkan larutan gelatin berada diluar pori SBA-15 dan membentuk karbon mikropori setelah proses karbonisasi.

Fakta menarik terjadi pada sampel KPG-3 dan KPG-4 yang memiliki luas permukaan lebih kecil dari KPG-2 namun memiliki ukuran pori dan yang lebih besar (masuk ukuran mesopori). Hal ini diperkirakan karena jumlah SBA-15 yang semakin banyak sehingga mampu menjadi cetakan bagi larutan gelatin yang berhasil terinfiltrasi ke dalam porinya. Terjadi pembentukan mesopori yang terlihat pada *Isoterm* KPG-4 yang mengalami histerisis pada P/P_0 0,4 - 0,8. Fakta ini diperkuat dengan data bahwa sampel KPG-4 memiliki diameter pori terbesar diantara sampel lainnya. Kemungkinan besar pada sampel KPG-4 proses *templating* sudah berlangsung dengan baik sehingga mayoritas larutan gelatin mampu masuk ke dalam pori SBA-15 membentuk karbon *rigid* pipa mesopori. Energi adsorpsi keempat sampel berkisar antara 5 - 10 kJ/mol menunjukkan adsorpsi nitrogen pada permukaan sampel karbon gelatin KPG masuk kategori adsorpsi fisik dimana molekul nitrogen dapat teradsorp dan terdesorp dengan mudah karena lemahnya ikatan dengan karbon.



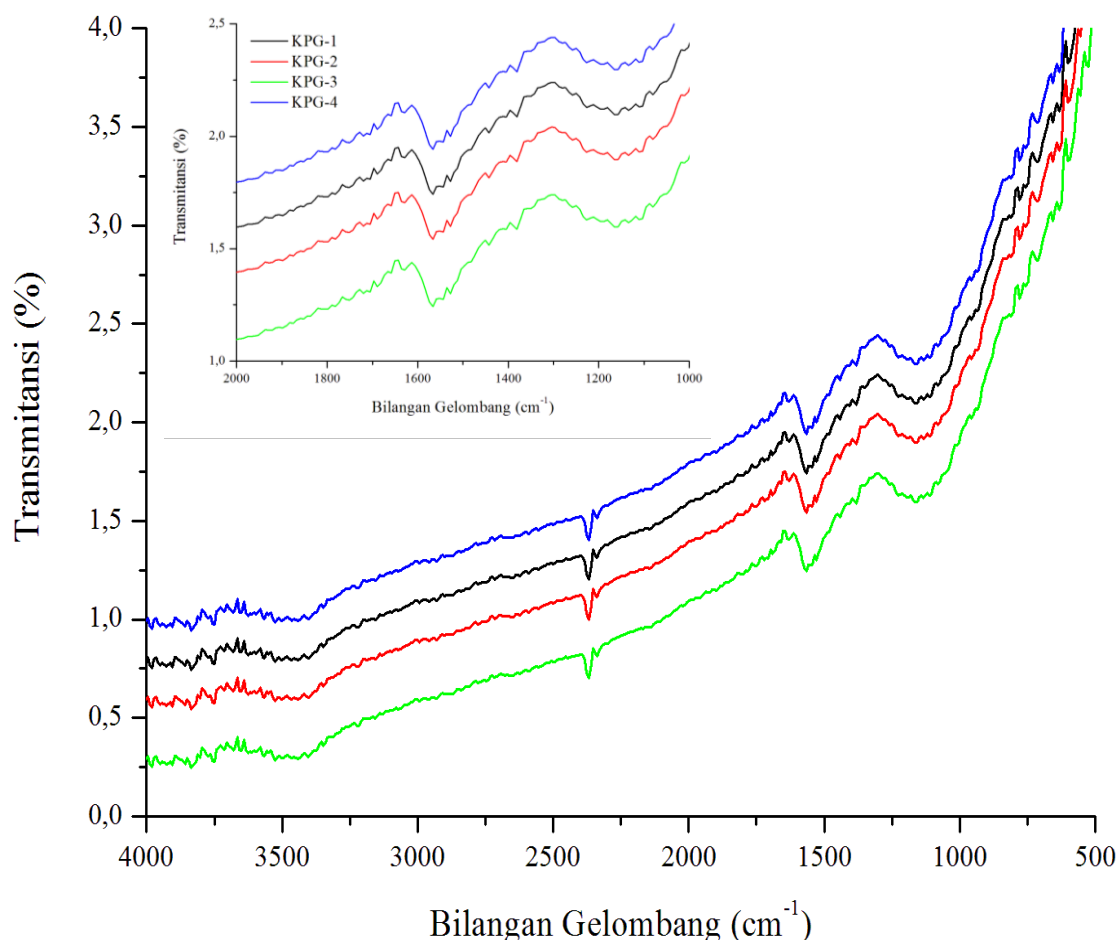
Gambar 3. Kurva D-R sampel KPG.

Gambar 3 adalah kurva D-R sampel KPG sedangkan Gambar 2 menunjukkan adsorpsi nitrogen pada sampel karbon gelatin KPG dengan memplot $\log W$ terhadap $\log P/P_0$. Semua kurva pada Gambar 3 menunjukkan hubungan linier. Semua sampel memiliki nilai $n = 2$ yang menunjukkan bahwa sampel KPG memiliki homogenitas mikropori. Nilai $n = 2$ menunjukkan derajat fraksi pengisian pori yang terjadi pada P/P_0 kisaran rendah (0,0 - 0,1). Derajat fraksi pengisian pori dengan nilai $n = 2$ menggambarkan proses pengisian pori molekul nitrogen ke permukaan sampel karbon KPG terjadi dengan baik sehingga karbon KPG bisa menjadi material potensial dalam mengadsorpsi adsorbat dengan ukuran yang mirip dengan nitrogen.

Metode D-R sensitif untuk adsorpsi pada area permukaan eksternal yang dominan dipenuhi oleh mikropori (Dubinin 1960; Nguyen *and* Dubinin 2001). Pada Gambar 2, sampel KPG menunjukkan linieritas plot D-R yang mengindikasikan bahwa mikropori telah mengisi area permukaan eksternal dari sampel. Rata-rata luas permukaan metode D-R lebih besar dari hasil persamaan BET (berkisar antara 10 - 30 m^2/g) yang menunjukkan bahwa persamaan D-R lebih detail dalam menghitung luas permukaan mikropori dibanding metode BET. Keunggulan lain metode D-R adalah kemampuan untuk mendeteksi kehomogenan mikropori yang tidak bisa dideteksi dengan metode BET. Namun, metode D-R juga memiliki kelemahan ketika diterapkan dalam material mesopori dan makropori karena persamaan ini sensitif untuk adsorpsi tekanan rendah (P/P_0 antara 0,0 - 0,3). Secara garis besar, sampel karbon gelatin KPG memiliki homogenitas mikropori yang cukup tinggi. Rasio gelatin dan SBA-15 yang semakin meningkat menyebabkan naiknya derajat infiltrasi prekursor karbon ke dalam cetakan mesopori SBA-15 yang berdampak pada penurunan luas permukaan mikropori. Pembentukan mikropori diperkirakan terjadi akibat banyaknya prekursor karbon yang terhalang masuk ke dalam pori dan meluber di pori eksternal SBA-15. Mikropori tersebut terdeteksi dalam plot metode D-R yang linieritasnya semakin meningkat dengan makin banyaknya pembentukan mikropori. Akhir penelitian ini mendapatkan kesimpulan bahwa metode D-R efektif untuk mengategorikan sampel karbon gelatin KPG sebagai material mikropori dengan homogenitas tinggi yang ditunjukkan dengan nilai n hasil persamaan D-R yang dijelaskan pada plot Gambar 3. Selanjutnya informasi tersebut dapat digunakan untuk mengkondisikan sistem adsorpsi yang tepat dalam pemanfaatan KPG sebagai adsorben molekul gas.

Gambar 4 adalah spektra FTIR sampel KPG. Puncak spektra pada kisaran 3440 dan 1630 cm^{-1} adalah gambaran vibrasi *stretching* molekul air termasuk gugus hidroksil. Pita lainnya ada pada kisaran 1115 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-O-C dari material

organik berkarbon yang berasal dari proses karbonisasi. Transmisi spektra FTIR material KPG ditunjukkan pada Gambar 4. Spektrum FTIR pada KPG menunjukkan puncak serapan pada 765, 833 dan 890 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi C-H. Intesitas tertinggi pada 1621 cm^{-1} menggambarkan vibrasi C=C pada ujung ikatan C rangkap olefin. Pita serapan pada bilangan gelombang 1718 cm^{-1} merupakan vibrasi C=O pada gugus karbonil. Pita serapan pada 1384 dan 1456 cm^{-1} muncul dari vibrasi $-\text{CH}_2$ atau $-\text{CH}_3$. Karakter pita vibrasi regangan C-O teramati pada bilangan gelombang 100 - 1300 cm^{-1} . Pada area ini sulit mendeteksi setiap pita karena beberapa gugus fungsi tumpang tindih.



Gambar 4. Spektra FTIR dari sampel KPG-1, KPG-2, KPG-3 dan KPG-4 dan *insert* (spektra FTIR pada bilangan gelombang 1000-2000 cm^{-1}).

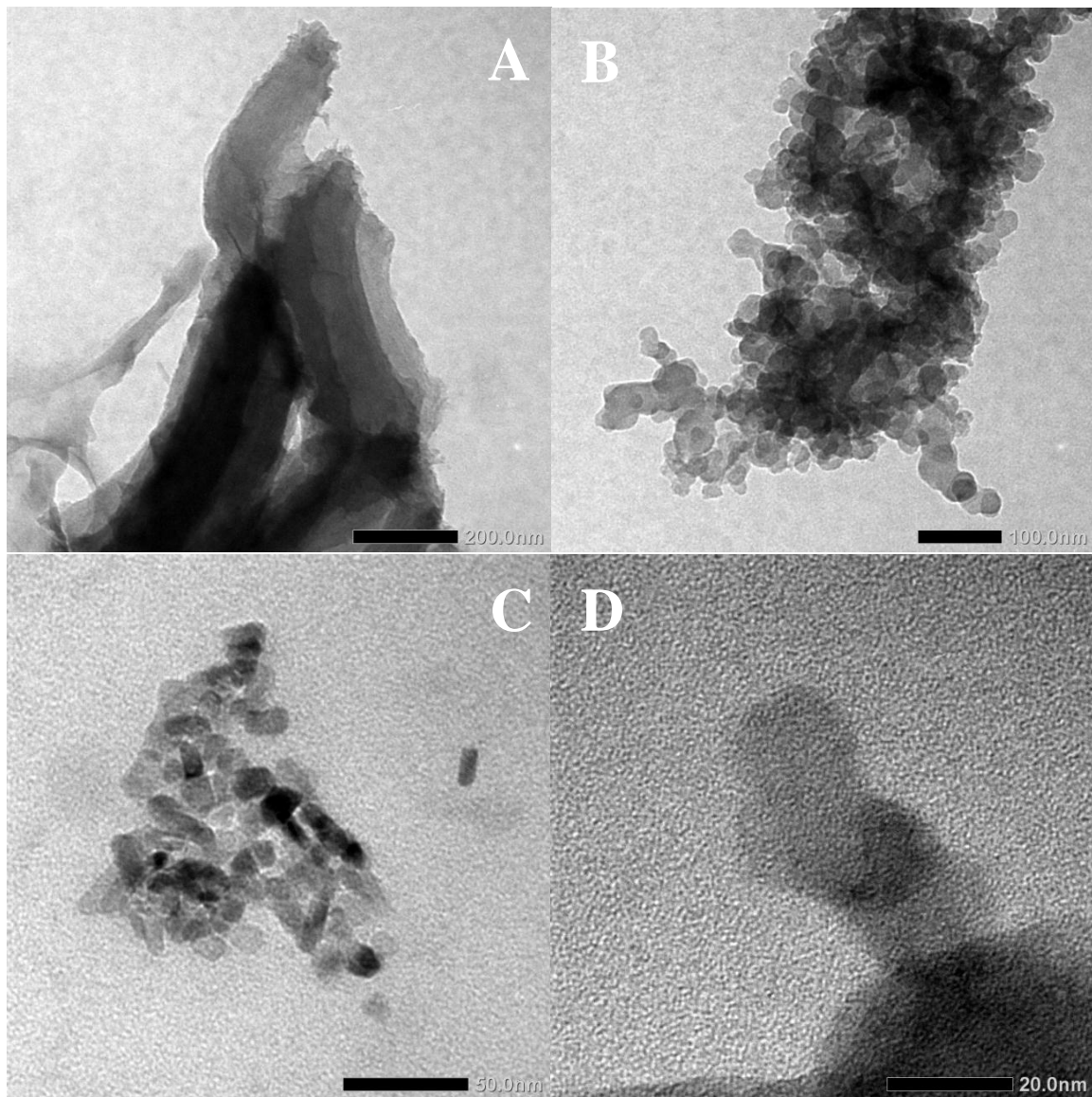
Spektra FTIR telah digunakan untuk mempelajari perubahan kimia pada permukaan karbon dan gugus fungsi yang terlibat selama preparasi. Spektrum karbon dari gelatin (KPG) menunjukkan pita serapan yang sama terkait dengan struktur hidrokarbon dan gugus oksigen. Pada spektra tidak teramati perubahan puncak serapan masing-masing gugus namun terlihat perbedaan intensitas puncak. Hal ini diperkirakan terjadi karena perbedaan jumlah gugus dalam satu bilangan gelombang karena perbedaan rasio prekursor

dalam preparasi KPG. Semua sampel KPG menunjukkan serapan pada panjang gelombang yang sama yang mengindikasikan bahwa sampel memiliki elemen gugus yang serupa yaitu elemen karbon, oksigen dan hiD-Rogen. Perbedaan intensitas teramati oleh FTIR terutama kandungan air yang diperkirakan terjadi karena kandungan air dan gas yang teradsorpsi selama pengujian berbeda-beda.

Vibrasi spektroskopi dalam FTIR mampu menjelaskan struktur lapis grafen tapi tidak mampu memberikan posisi detail lapisan grafen dalam mikropori. TEM memberikan informasi bermakna tentang ukuran dan bentuk lapisan grafen pada posisi tertentu. Gambar 5 menunjukkan gambar TEM dari karbon berpori dari gelatin KPG pada berbagai rasio prekursor dan cetakan mesopori. TEM pada KPG-1 menunjukkan struktur tidak teratur karena kerusakan pori selama sintesis. Morfologi semua sampel KPG menunjukkan geometri partikel yang sama yaitu seperti pecahan lapis grafen dengan formasi heterogen. Pada Gambar 5a, sampel KPG-1 menunjukkan susunan lapis grafen yang memanjang horisontal. Pada Gambar 5b KPG-1 menunjukkan kumpulan gugusan partikel karbon yang tumpang tindih. Pada Gambar 5c dan 5d, sampel KPG-1 menunjukkan geometri seperti tumpukan mirip lubang cacing dengan ukuran antara 10 - 20 nm. Hasil TEM ini diperkuat dengan hasil analisa BET yang menunjukkan rata-rata diameter pori sampel KPG berkisar antara 5 - 15 nm.

Gambar 5 adalah gambar TEM KPG yang teramati oleh menunjukkan adanya tumpukan partikel sferik dengan ukuran sekitar 10 - 20 nm. Agregat partikel karbon KPG-1 terlihat pada Gambar 5a dan 5b. Agregasi ini diperkirakan terjadi karena gelatin selain berfungsi sebagai prekursor karbon juga berfungsi sebagai surfaktan yang memiliki stabilitas dalam pembentukan sol - gel pencetak pori. Kemungkinan kedua, mikroporositas KPG-1 terjadi karena agregasi SBA-15 selama preparasi sehingga larutan gelatin tidak mampu memasuki pori SBA-15 dan hanya melapisi permukaan silika saja. Gambar TEM KPG-1 memberikan kesimpulan bahwa mikroporositas pada sampel KPG terjadi karena prekursor terhalang masuk ke pori cetakan SBA-15. Mikroporositas (Gambar 5d) pada TEM ditunjukkan dengan gambar kumpulan agregat partikel berukuran kurang dari 1 nm. Prekursor yang terhalang masuk pori cetakan SBA-15 menciptakan mikropori diluar proses *templating*. Homogenitas sampel KPG juga diperkirakan terjadi akibat keseragaman ukuran partikel SBA-15 sehingga pelapisan partikel SBA-15 oleh larutan gelatin menghasilkan partikel mikropori yang homogen. Kombinasi hasil dari nitrogen adsorpsi, TEM dan FTIR didapatkan kesimpulan bahwa rasio prekursor gelatin terhadap SBA-15 yang terlalu besar menyebabkan kerusakan dinding karbon karena deposisi prekursor yang

minim selama proses infiltrasi ke dalam cetakan. Pada tataran aplikasi, sangat penting untuk mengetahui jenis pori, homogenitas pori, gugus fungsi permukaan dan geometrinya agar pemanfaatan karbon KPG lebih efektif dan efisien.



Gambar 5. Pencitraan KPG-1 menggunakan TEM pada berbagai perbesaran (a) 200 nm, (b) 200 nm, (c) 200 nm dan (d) 200 nm.

KESIMPULAN

Sampel karbon gelatin KPG disintesis dengan metode *templating* pada rasio berat gelatin: SBA-15: air sebesar 10:1:10 (b/b). Sampel KPG-x dibuat dengan membuat variasi jumlah SBA-15 dalam rasio yang ditetapkan (nilai x berupa kisaran berat SBA-15 (antara 1 - 4) dalam rasio gelatin yang tetap). Hasil adsorpsi nitrogen pada sampel KPG menunjukkan dominasi mikropori saat pengisian pori selama adsorpsi gas. Dominasi mikropori diperkirakan akibat tingginya rasio prekursor karbon terhadap cetakan mesopori.

Persaman D-R yang mengandung parameter empiris n telah digunakan untuk mengidentifikasi mikropori dan mendapatkan hasil bahwa sampel KPG memiliki homogenitas tinggi dengan nilai $n = 2$. Karakter energi adsorpsi sampel KPG berkisar antara 5 - 10 kJ/mol yang menunjukkan bahwa adsorpsi nitrogen pada KPG merupakan adsorpsi fisik. Pengamatan TEM menunjukkan partikel KPG mengalami agregasi akibat halangan infiltrasi dalam template SBA-15. Gugus fungsi sampel KPG menunjukkan bahwa semua sampel KPG memiliki gugus oksigen dan hiD-Rokarbon. Informasi tentang homogenitas pori KPG dapat digunakan dalam aplikasi lanjut sebagai adsorben molekul gas.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Suyanto S.Si, Abdul Huda S.Si, Wahyu Purnomo, S.Si dan Iis Rusdiah S.Si selaku laboran dan teknisi yang telah membantu proses teknis selama sintesis karakterisasi pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bandosz, T.J., and Petit, C., 2009. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 329–345. doi:10.1016/j.jcis.2009.06.039
- Coluccia, S., Marchese, L., and Martra, G., 1999. Characterisation of microporous and mesoporous materials by the adsorption of molecular probes: FTIR and UV–Vis studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 30, 43–56. doi:10.1016/S1387-1811(99)00019-0
- Dubinin, M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews* 60, 235–241.
- Dubinin, M.M., and Astakhov, V., 1980. Dubinin MM, Astakhov VA. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents 1. Carbon adsorbents. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* 1971;1:5–11. *Chemical Engineering Journal* 12, 23–30.
- Dubinin M.M., and Astakhov, V., 1970. Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure. *Advances in Chemistry* 102, 69–85.
- Gauden, P.A., Terzyk, A.P., Furmaniak, S., Wesolowski, R.S.P., Kowalczyk, P., and Garbacz, J.K., 2004. Impact of an adsorbed phase nonideality in the calculation of the filling pressure of carbon slit-like micropores. *Carbon* 42 (3), 573–583. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.065
- Joo, S.H., Jun, S., and Ryoo, R., 2001. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1. *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45, 153-158.

doi:10.1016/S1387-1811(01)00179-2

- Lashaki, M.J., Fayaz, M., Niknaddaf, S., and Hashisho, Z., 2012. Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin – Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 241–242, 154–163. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.09.024
- Li, P., Song, Y., Guo, Q., Shi, J., and Liu, L., 2011. Tuning the pore size and structure of mesoporous carbons synthesized using an evaporation-induced self-assembly method. *Materials Letters* 65, 2130–2132. doi:10.1016/j.matlet.2011.04.081
- Nguyen, C., and Dubinin, D., 2001. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon* 39, 1327–1336.
- RoD-Ríguez-Guerrero, A., Molina, J.M., RoD-Ríguez-Reinoso, F., Narciso, J., and Louis, E., 2008. Pore filling in graphite particle compacts infiltrated with Al-12 wt.%Si and Al-12 wt.%Si-1 wt.%Cu alloys. *Materials Science and Engineering: A* 495, 276–281. doi:10.1016/j.msea.2008.01.071
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I., and Kartini, I., 2016. Synthesis of Mesoporous Carbon using Gelatin as A Carbon Source and SBA-15 as A Template for Dibenzothiophene Adsorption. *International Journal of ChemTech Research* 9, 9555.
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I.I., and Kartini, I., 2015b. Characterization of Gelatines Extracted From Cow Bone for Carbon Synthesis *IOSR Journal of Applied Chemistry* 8, 57–63. doi:10.9790/5736-08825763
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I.I., and Kartini, I., 2014a. Synthesis of mesoporous carbon using gelatin as source of carbon by hard template technique and its characterizations. *IOSR Journal of Applied Chemistry* 7, 1–7.
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I.I., and Kartini, I., 2014b. Studies of kinetic on thermal decomposition of mesoporous carbon of gelatin by thermogravimetric technique. *International Journal of Innovation and Applied Studies* 7, 849–856.
- Wu, F., Wu, P., Tseng, R., and Juang, R., 2014. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Description of gas adsorption isotherms on activated carbons with heterogeneous micropores using the Dubinin – Astakhov equation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 1757–1763. doi:10.1016/j.jtice.2014.01.016
- Yan, Y., Wei, J., Zhang, F., Meng, Y., Tu, B., and Zhao, D., 2008. The pore structure evolution and stability of mesoporous carbon FDU-15 under CO₂, O₂ or water vapor atmospheres. *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 305–314. doi:10.1016/j.micromeso.2007.11.028
- Zhou, H., Zhu, S., Honma, I., and Seki, K., 2004. Methane gas storage in self-ordered mesoporous carbon (CMK-3). *Chemical Physics Letters* 396 (4), 252-255 doi:10.1016/j.cplett.2004.07.120