# PENGARUH PENAMBAHAN KATALIS TIO<sub>2</sub> TERHADAP SIFAT KIMIA PERMUKAAN KOMPOSIT KARBON AKTIF UNTUK PENYERAPAN GAS SO<sub>2</sub>

The Influence of TiO<sub>2</sub> Catalyst Addition on the Surface Chemical Properties of Activated Carbon Composites for SO<sub>2</sub> Gas Adsorption

IKA MONIKA<sup>\*</sup>, DATIN F. UMAR<sup>\*\*</sup>, ARIE HARDIAN<sup>\*\*</sup>, RINA ASTRIANA<sup>\*\*</sup> dan FAHMI SULISTYOHADI<sup>\*</sup>

Puslitbang Teknologi Mineral dan Batubara Jalan Jenderal Sudirman 623 Bandung 40211 Telp. (022) 6030483, Fax. (022) 6003373 Korespondensi e-mail: <u>ika.monika@esdm.go.id</u> \* Kontributor Utama, \*\* Kontributor Anggota

#### ABSTRAK

Karbon aktif dan TiO<sub>2</sub> mereduksi SO<sub>2</sub> melalui proses adsorpsi dan fotokatalitik. Kedua senyawa ini memiliki efektivitas adsorpsi rendah. Untuk meningkatkan aktivitas adsorpsi dilakukan kombinasi teknik adsorben dan fotokatalitik sehingga adsorpsi dapat optimal. Kombinasi dilakukan dengan membuat komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub>. Batubara dan semi-kokas dicampur dengan perbandingan 7:3 kemudian TiO<sub>2</sub> ditambahkan dengan konsentrasi 1, 3, 6, 9 dan 15%. Karbon aktif/TiO<sub>2</sub> dikarbonisasi pada suhu 600 °C selama 1 jam dan diaktivasi pada suhu 900 °C selama 1 dan 2 jam di bawah aliran gas nitrogen. Hasil analisis *fourier-transform infrared* (FTIR) spectroscopy menunjukkan intensitas serapan gugus fungsi C=O naik sebesar 49,5% pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6% selama 1 jam dan 33,2% pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3% selama 2 jam. Gugus fungsi basa C=O mereduksi gas SO<sub>2</sub> yang bersifat asam. Hasil *X-ray diffraction* (XRD) ditemukan kristal TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil lebih efektif daripada anatas dan rutil fase tunggal. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa karbon aktif/TiO<sub>2</sub> meningkatkan aktivitas gugus fungsi permukaan karbon aktif dan membentuk kristal TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil secara bersama.

Kata kunci: TiO<sub>2</sub>, gugus fungsi, komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub>, gas SO<sub>2</sub>.

#### ABSTRACT

Activated carbon and TiO<sub>2</sub> reduce SO<sub>2</sub> through adsorption and photocatalytic processes. These compounds have low adsorption effectivity. For increasing the adsorption activity, a combination of adsorbent and photocatalytic techniques was conducted, thus the adsorption can be optimal. The combination was performed by producing activated carbon/TiO<sub>2</sub> composites. Coal and semi-coke were blended with the ratio of 7:3 then TiO<sub>2</sub> was added with the concentrations of 1, 3, 6, 9 and 15%. The activated carbon/TiO<sub>2</sub> was carbonized at 600°C for 1 hour and activated at 900°C for 1 and 2 hours under nitrogen gas flow. The analysis results of fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) show the absorption intensity of the C=O functional group increased by 49,5% on activated carbon/TiO<sub>2</sub> 6% for 1 hour and 33,2% on activated carbon/TiO<sub>2</sub> 3% for 2 hours. The basic functional group C=O reduced the acidic SO<sub>2</sub> gas. The results of X-Ray diffraction (XRD) show that anatase and rutile crystals of TiO<sub>2</sub> were found. The co-existence of anatase and rutile crystals can be more effective than single phase anatase and rutile. The study result shows that the activated carbon/TiO<sub>2</sub> increased the activity of functional groups on the activated carbon surface and co-existently formed anatase and rutile of TiO<sub>2</sub> crystal.

Keywords: TiO<sub>2</sub>, activated carbon/TiO<sub>2</sub> composite, SO<sub>2</sub> gas

## PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan khususnya penekanan pada lingkungan udara telah menjadi salah satu permasalahan dunia (Cai dkk., 2018). Meskipun secara khusus telah dilakukan penelitian tentang berbagai energi alternatif dari berbagai sumber baru seperti angin, air laut pasang dan tenaga surya, namun energi fosil seperti minyak bumi dan batubara masih menjadi sumber energi dominan di masyarakat modern (Barbarelli dkk., 2018). Penggunaan minyak bumi dan batubara dengan bahan bakar turunannya mengandung belerang, yang mengakibatkan pencemaran lingkungan karena mengandung senyawa belerang yang dapat menghasilkan gas SO2 yang menjadi sumber terjadinya hujan asam dan kerusakan permanen pada lingkungan permukaan (Yang dkk., 2017; Xue dkk., 2019). Industri peleburan bijih mineral yang menggunakan reduktor juga batubara berkontribusi terhadap peningkatan kontaminan SO<sub>2</sub> (Sun dkk., 2020). Oleh karena itu dalam proses industrinya, sebagian besar negara telah menggunakan teknologi untuk menghilangkan SO2 (Zhao dkk., 2020).

Salah satu teknologi untuk menghilangkan gas SO<sub>2</sub> yaitu menggunakan adsorben seperti logam-logam organik, zeolit dan karbon aktif (Chen *dkk.*, 2020). Penggunaan adsorben karbon aktif pada proses desulfurisasi memiliki peluang yang cukup kompetitif karena proses preparasi yang sederhana, biaya rendah, dan sumber bahan baku yang melimpah (Xiong *dkk.*, 2015) seperti limbah polimer, biomassa, *petroleum coke* dan batubara (Ding *dkk.*, 2016). Meskipun karbon aktif memiliki kapasitas penyerapan yang baik tetapi efektivitasnya adsorpsinya rendah (Ou *dkk.*, 2020).

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> dapat menurunkan kontaminan dengan proses dekomposisi dan oksidasi permukaan (Xing dkk., 2016), tetapi dalam proses oksidasi laniutan kelemahan TiO<sub>2</sub> yaitu mudah terjadi aglomerasi, kapasitas adsorpsi yang rendah, dan dalam larutan sulit untuk dipisahkan dan didaur ulang (Eliyas dkk., 2013). Kelebihan penyisipan TiO<sub>2</sub> pada karbon aktif selain memiliki kemampuan untuk memecah berbagai senyawa organik, dapat diregenerasi pada suhu ruang (Basuki, 2007), juga stabil terhadap cahaya, tidak beracun, reaksi TiO<sub>2</sub> dapat berlangsung pada suhu

rendah dan tekanan atmosfir (Xu *dkk*., 2017), murah, dan tersedia secara luas (Grätzel, 2003).

Untuk mengatasi kekurangan sifat karbon aktif dan sifat fotokatalisis TiO2,maka pada penelitian ini dilakukan penggabungan teknik berbasis karbon aktif katalis melalui pembuatan komposit karbon aktif/TiO2 sehingga dapat meningkatkan kapasitas dan kestabilan adsorpsi SO<sub>2</sub>. Komposit adalah bahan yang heterogen yang terdiri dari beberapa bahan dan diberi penguat (Agustin, Prasetya dan Widodo, 2013). Penggabungan karbon aktif/TiO<sub>2</sub> banyak keuntungan mempunyai karena berbagai menghasilkan gugus kimia permukaan (Zhang dkk., 2016), yaitu katalis akan terdispersi secara keseluruhan ke struktur karbon secara sistematis dan merata (Przepiórski, 2005). Pencampuran oksida logam dan karbon aktif sangat disarankan karena dapat membantu meningkatkan struktur pori dan karaktersitik kimia karbon aktif yang diinginkan sehingga dapat meningkatkan efektivitas desulfurisasi (Fan dkk., 2013).

# METODE

Dalam penelitian ini, pembuatan komposit dilakukan dengan menggunakan batubara peringkat rendah dan semi kokas hasil karbonisasi batubara yang dicampur dengan TiO2. Untuk mengetahui kemampuan adsorpsi komposit dilakukan pengujian daya serap analisisnya menggunakan fourieriodin. transform infrared (FTIR) spectroscopy untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk, dan X-ray difraction (XRD) untuk mengetahui struktur kristalin TiO2 sebelum dan setelah dicampur dengan TiO<sub>2</sub>. Gugus fungsi yang bersifat amfoter basa merupakan gugus fungsi yang reaktif untuk menyerap gas-gas yang bersifat asam seperti SO2, sedangkan kristalin TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil merupakan kristalin yang memiliki efektivitas katalitik yang baik dalam proses desulfurisasi (Zhang dkk., 2016).

Dalam penelitian ini, bahan baku komposit yaitu batubara sub-bituminus dan batubara yang telah mengalami karbonisasi pada suhu tinggi (semi kokas). Penambahan semi kokas dengan kadar karbon tetap tinggi (>80%), terindikasi dapat meningkatkan sifat kekuatan mekanik karbon aktif (Yang *dkk.*, 2015), sedangkan tar batubara digunakan sebagai pengikat atau *binder* (Ishii *dkk.,* 2019).

## Sintesis Komposit Karbon Aktif/TiO2

Proses modifikasi pembuatan karbon aktif dengan menambahkan katalis oksida logam umumnya dilakukan dalam dua tahap. Tahap pertama, yaitu karbonisasi yang dilanjutkan dengan proses pendinginan terlebih dahulu pada suhu kamar. Arang hasil karbonisasi kemudian dicampur dengan katalis yang dilanjutkan dengan proses aktivasi (Cagnon dkk., 2003). Dalam penelitian ini, proses aktivasi dan karbonisasi dilakukan dalam satu tahap, tanpa pendinginan terlebih dahulu metode mengacu dengan pada hasil penelitian Zhang dkk. (2016)yang menggunakan batubara sub-bituminus dan batubara cooking (cooking coal). Gambar 1 menunjukkan bagan alir proses pembuatan komposit dan analisis karakteristik komposit.

Sintesis komposit karbon aktif/TiO2 dilakukan dalam lima tahap;

 Tahap pertama, batubara dan semi kokas digerus dan diayak untuk memperoleh ukuran butir -60 mesh yang digunakan untuk analisis karakteristik bahan baku yang meliputi analisis proksimat, ultimat dan nilai kalor. Selanjutnya sebagian batubara dan semi kokas dikeringkan pada suhu 105°C selama 4 jam, kemudian digerus dan diayak untuk memperoleh ukuran butir -200 mesh dan dicampur dengan perbandingan 7:3

- Tahap kedua, terhadap campuran batubara dan semi kokas ditambahkan TiO<sub>2</sub> yang berukuran -200 mesh. Penetapan konsentrasi TiO<sub>2</sub> 1, 3, 6, 9 dan 15% berat selain mengacu pada hasil penelitian Zhang dkk., (Zhang *dkk.*, 2016) yang menggunakan konsentrasi TiO<sub>2</sub> 0-12% dengan interval 3%, juga penelitian Pujiono, Mulyati dan Fizakia (2020) yang melakukan modifikasi karbon aktif tempurung kelapa dengan konsentrasi TiO<sub>2</sub> 5 dan 10%.
- Tahap ketiga, terhadap komposit karbon-TiO<sup>2</sup> ditambahkan tar sebanyak 3%, kemudian dimasukkan ke alat *pelletizer* sehingga diperoleh pelet komposit karbon/TiO<sup>2</sup> berukuran -6 + 7 mesh.
- Tahap keempat, pembuatan komposit karbon aktif/TiO2 dengan cara pelet karbon/ TiO<sub>2</sub> dipanaskan pada suhu 600°C selama 1 jam untuk meningkatkan kerapatan antar partikel dan menurunkan kadar zat terbang dalam kondisi aliran gas nitrogen dengan laju alir 400 ml/menit. Penetapan suhu 600°C, selain karena proses karbonisasi batubara untuk karbon aktif berlangsung pada suhu berkisar antara 500-600°C juga mengacu pada hasil penelitian Siwińska-Stefańska dkk. (2018) bahwa kalsinasi pada 600°C dapat menghasilkan campuran fasa anatase dan rutile bergantung pada batas atas dari reaksi eksotermik.



Gambar 1. Bagan alir proses sintesis komposit karbon aktif/TiO2

- Setelah karbonisasi selesai, suhu dinaikkan menjadi 900°C untuk proses aktivasi dengan laju alir gas nitrogen dinaikkan menjadi 500 ml/menit dan waktu aktivasi selama 1 dan 2 jam. Proses pendinginan komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub> dilakukan tanpa mengeluarkan komposit dari *furnace*, dengan laju alir nitrogen 200 ml/menit sampai mencapai suhu kamar. Penetapan kondisi proses aktivasi mengacu pada hasil penelitian Zhang *dkk*. (2016).
- Tahap kelima, terhadap komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub> dilakukan analisis atau pengujian bilangan iodin, gugus fungsi dan struktur kristal menggunakan alat FTIR dan XRD, dan masing-masing perlakuan diberi nama percontoh karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 0% (tanpa penambahan TiO<sub>2</sub>), karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 1%, karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3%, karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6%, karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 9%, dan karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 15%.

Gas nitrogen merupakan gas yang bersifat inert, sehingga penggunaan gas nitrogen selama proses karbonisasi dan aktivasi dapat mengurangi oksidasi lanjut yang mengakibatkan material karbon terbakar menjadi abu.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

## Karakteristik Bahan Komposit

Analisis karakteristik batubara, semi kokas dan tar ditunjukkan pada Tabel 1. Bahan baku

semi kokas diperoleh dari hasil karbonisasi pada suhu 900°C menggunakan tunnel kiln kapasitas 2 ton/hari, yang merupakan semi kokas dengan peruntukkan untuk kokas pengecoran. Tar yang digunakan diperoleh dari hasil proses gasifikasi batubara. Pengamatan secara fisik pelet komposit sebelum proses karbonisasi dan aktivasi cenderung berwarna coklat kusam (Gambar 2a), dan setelah mengalami pemanasan (karbonisasi dan aktivasi) menjadi berwarna hitam pekat (Gambar 2b).

## Karakterisasi Komposit Karbon Aktif/TiO2

a. Pengujian bilangan iodin

Bilangan iodin adalah salah satu parameter vang menjadi indikator untuk menentukan kualitas karbon aktif. Bilangan iodin adalah kemampuan per gram karbon aktif dalam menyerap per miligram zat iodin. Bilangan iodin juga menggambarkan ukuran volume pori-pori mikro dan total luas permukaan internal karbon aktif (Huang dkk., 2017). Berdasarkan hasil uji coba pembuatan karbon aktif batubara yang dilakukan pada rentang waktu 2008-2010 dengan menggunakan alat rotary kiln kapasitas 1 ton/hari, bilangan iodin batubara sub-bituminus sangat rendah yaitu 70-80 mg/gr, sedangkan bilangan iodin setelah menjadi semi kokas berkisar 100-120 mg/gr. antara Pengaruh penambahan TiO2 terhadap bilangan iodin dapat dilihat pada Gambar 3.

Tabel 1. Hasil analisis karakteristik batubara, semi kokas dan tar

Darameter	Bahan Baku Komposit				
Falameter	Batubara	Semi Kokas	Tar		
Kadar air total (%) ar	14,00	9,43	-		
Kadar air lembab (%) adb	11,83	9,43	-		
Kadar abu (%) adb	7,31	4,11	-		
Kadar zat terbang (%) adb	44,58	4,27	-		
Kadar karbon padat (%) adb	36,28	82,19	-		
Kadar sulfur (%) adb	0,63	0,51	0,23		
Kadar karbon (%) adb	55,26	82,80	51,12		
Kadar hidrogen (%) adb	5,30	1,61	7,73		
Kadar nitrogen (%) adb	0,88	0,43	0,15		
Nilai kalor (kal/g) adb	5.071	6.762	-		



Gambar 2. Fisik pelet komposit karbon-TiO2 sebelum dipanaskan (a) dan setelah pemanasan (b)



Gambar 3. Grafik pengaruh penambahan TiO2 terhadap bilangan iodin

Pada Gambar 3, pola adsorpsi iodin selama waktu aktivasi 1 dan 2 jam relatif sama, dengan diperolehnya nilai iodin berkisar antara 300-550 mg/gr. Semakin tinggi konsentrasi TiO2 yang ditambahkan semakin tinggi nilai bilangan iodin yang diperoleh, tetapi pada konsentrasi TiO2 sebesar 15%, nilai iodin turun. Lamanya waktu aktivasi menunjukkan pengaruh yang cukup signifikan terhadap pembentukan daya serap karbon aktif. Daya serap tertinggi diperoleh pada komposit karbon aktif/TiO2 9% dengan waktu aktivasi selama 2 jam dengan diperolehnya nilai iodin sebesar 531 mg/gr. Meskipun pengaruh penambahan TiO<sub>2</sub> tidak menunjukkan kenaikan bilangan iodin secara signifikan, tetapi adanya TiO<sub>2</sub> yang menyisip dan mengisi ruang antar lapis pada stuktur karbon aktif yang kemudian mengalami pemanasan akan meningkatkan stabilitas struktur karbon aktif. Struktur lapisan karbon aktif akan stabil dengan proses pemanasan pada suhu minimal 120°C. Pemanasan karbon aktif pada suhu tersebut menyebabkan struktur lapisan karbon aktif mengalami pengerasan, sedangkan molekul TiO<sub>2</sub> sebagai penyangga antar lapisan karbon aktif juga lebih kokoh dan stabil. Struktur lapisan dan struktur penyangga pada karbon aktif yang stabil ini akan terhindar dari resiko keruntuhan antar lapisan yang dapat menyebabkan kerusakan karbon aktif secara fisik (Basuki, 2007). Dengan material komposit karbon demikian aktif/TiO2 tidak cepat rusak dan hancur pada saat digunakan, meskipun pada kondisi adanya panas dan tekanan. Hasil analisis bilangan iodin yang rendah kemungkinan disebabkan oleh keberadaan gas nitrogen yang berlebih. dkk. Treeweranuwat (2020)dalam penelitiannya menyatakan bahwa nitrogen berlebih dapat menyebabkan meningkatnya volume pori-pori meso dan mengurangi volume pori-pori mikro yang merupakan pori-pori yang dapat menghasilkan nilai iodin tinggi.

b. Pengujian gugus fungsi dengan FTIR Uji FTIR menunjukkan keberadaan suatu gugus fungsi dengan merepresentasikan puncak besaran serapan spektrum % transmitan (sumbu Y) yang terbentang pada suatu bilangan gelombang (sumbu X). Setiap jenis gugus fungsi memiliki bentang bilangan gelombang tersendiri (Zustriani, 2019). Analisis FTIR secara kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan hukum Lambert Beer yang menghitung absorptivitas molar zat pada panjang gelombang tertentu, yaitu salah satu komponennya mengadsorpsi dengan kuat sedang komponen lainnya lemah atau tidak mengadsorpsi. Semakin tinggi nilai absorbansi semakin besar konsentrasi zat yang teradsorpsi. Absorbansi berbanding

Tabel 2. Identifikasi gugus fungsi infra red

terbalik dengan transmitan. Semakin tinggi absorbansi (A) semakin rendah transmitan (T).

$$A = -\log T$$

Melalui pendekatan persamaan Lambert Beer ini, maka dapat diartikan semakin kecil persen transmisi yang diperoleh, semakin semakin besar konsentrasi zat yang terukur.

Tabel 2 menunjukkan daerah serapan masing-masing gugus fungsi yang dijadikan acuan untuk penentuan gugus fungsi komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub>, sedangkan Tabel 3, 4, 5 dan 6, dan Gambar 4, 5, 6 merupakan hasil pengujian contoh komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub>.

Ikatan	Tipe senyawa	Daerah serapan m <sup>-1</sup>	Intensitas
C-H	Alkana	2850-2970	Kuat
		1340-1470	Kuat
C-H	Alkena	3010-3095	Sedang
		675-995	Kuat
C-H	Alkuna	3300	Kuat
O-H	Fenol, monomer alkohol	3590-3650	Berubah-ubah
	alkohol ikatan hidrogen, fenol	3200-3600	Berubah-ubah, terkadang
	Monomer asam karboksilat, ikatan		melebar
	hidrogen asam karboksilat	3500-3650	Sedang
		2500-2700	Melebar
N-H	Amina, amida	3300-3500	Sedang
C = C	Alkena	1610-1680	Berubah-ubah
C = C	Aromatik	1500-1600	Berubah-ubah
C≡C	Alkuna	2100-2260	Berubah-ubah
C-N	Amida	1180-1360	Kuat
C≡N	Nitril	2210-2280	Kuat
C-O	Alkohol, eter, asam karboksilat, ester	1050-1300	Kuat
C = O	Aldehid, keton, asam karboksilat, ester	1690-1760	Kuat
$NO_2$	Senyawa nitro	1500-1570	Kuat
		1300-1370	Kuat

Tabel 3. Bilangan gelombang gugus fungsi komposit karbon aktif/TiO2

Gugus fungsi	Jenis senyawa	Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )
O-H	Fenol	3420
C-H	Alkena	2960
C≡C	Alkuna	2350
C = O	Keton/aldehid	1630
C-H	Alkana	1370
C-O	Alkohol	1630
Ar-H	Alkil halida	825
O-Ti-O	Mineral TiO <sub>2</sub>	550



Gambar 4. Intensitas serapan karbon aktif/TiO2 sebelum pemanasan

Tabel 4. Transmitan gugus fungsi karbon aktif/TiO2 sebelum pemanasan

Karbon aktif/TiO2	Konsentrasi transmitan gugus fungsi (%T)							
(%)	O-H	C-H alkena	C≡H	C = O	C-H alkana	C-O	Ar-H	O-Ti-O
0	71,1	67,8	73,1	65,0	65,5	68,0	70,6	72,6
1	86,3	81,9	97,1	77,9	78,2	81,3	83,3	83,9
3	83,2	79,9	89,4	76,4	76,1	78,6	75,0	73,7
6	66,7	64,0	75,9	60,9	61,8	64,8	64,6	61,8
9	87,7	83,2	93 <i>,</i> 8	80,4	80,2	64,8	82,8	84,2
15	75,8	72,0	72,7	69,4	69,5	72,2	67,2	63,9

Puncak spektrum Gambar pada 4 dilakukan menunjukkan sebelum pemanasan atau proses karbonisasi dan aktivasi. teridentifikasi permukaan komposit karbon aktif/TiO2 terdiri atas gugus fungsi O-H, C-H, C≡C, C=O,C-H, C-O, Ar-H, dan O-Ti-O. Gugus fungsi O-H merupakan senyawa fenol bersifat cenderung asam yang dapat melepaskan ion H<sup>+</sup>. Gugus fungsi lainnya yang bersifat asam yaitu C-H alkena pada bilangan gelombang 3100-2800 cm<sup>-1</sup> memiliki tingkat keasaman yang lebih tinggi dibandingkan C-H alkana pada bilangan gelombang 1400-1340 cm<sup>-1</sup>, dan juga gugus fungsi C-O alkohol (1200-1100 cm<sup>-1</sup>). Bilangan gelombang <1500 cm<sup>-</sup> dikategorikan sebagai daerah spektrum sidik jari (finger print). Sedikit saja perbedaan dalam struktur dan susunan

molekul, akan menyebabkan distribusi puncak absorpsi berubah. Pada daerah ini terjadi bermacam-macam interaksi, sehingga tidak mungkin dapat menginterpretasikan dengan tepat. Gugus fungsi C=O merupakan gugus fungsi senyawa keton atau aldehid yang bersifat basa yang dapat menyerap gas SO2 yang bersifat asam. Dengan penambahan katalis TiO<sub>2</sub> dan keberadaan O<sub>2</sub> dan uap H<sub>2</sub>O akan mentransformasi SO2 menjadi asam sulfat (Zhang dkk., 2016).

Hasil analisis FTIR menunjukkan puncak spektrum sebelum pemanasan (Gambar 4) dan data pada Tabel 4 memiliki pola kenaikan dan penurunan konsentrasi yang fluktuatif dan tidak stabil. Hal ini terlihat dengan terjadinya penurunan konsentrasi pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 1% dengan naiknya persen transmisi untuk seluruh gugus fungsi yang teridentifikasi, kemudian mengalami penurunan pada karbon aktif/TiO2 3% dan 6%, dan naik-turun kembali pada karbon aktif/TiO2 9% dan 15%. Sebelum pemanasan, kenaikan konsentrasi optimum untuk semua gugus fungsi terjadi pada karbon aktif/TiO2 6%, dengan kenaikan berkisar antara 4,0-6,0% dari konsentrasi sebelumnya pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3%. Konsentrasi gugus fungsi C=O yang merupakan gugus fungsi yang bersifat basa mengalami peningkatan dengan turunnya persen transmisi dari 65,0% menjadi 60,9% atau terjadi peningkatan konsentrasi sebesar 6,3%. Demikian pula dengan gugus fungsi O-H, C-H alkena, C-H alkana dan C-O, kecuali C=C alkuna konsentrasi turun sebesar 3,8% dengan naiknya persen transmisi dari 73,1% menjadi 75,9%.

Setelah dilakukan pemanasan selama 1 jam, terjadi perubahan pola puncak spektrum yang dapat dilihat pada Gambar 5 dengan diperolehnya puncak spektrum O-H yang semakin turun, melebar dan mengarah ke bawah. Demikian pula dengan gugus fungsi lainnya yang semakin lancip dan melebar. Data pada Tabel 5 menunjukkan terjadi kenaikan konsentrasi semua gugus fungsi dengan semakin turunnya persen transmisi pada karbon aktif/TiO2 1%, 3% dan 6%. Pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 9% dan 15%, menunjukkan pola yang sama seperti sebelum dipanaskan, yaitu konsentrasi gugus fungsi turun pada aktif/TiO2 9% dan meningkat kembali pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 15%. Kenaikan konsentrasi optimum terjadi pada penambahan karbon aktif TiO<sub>2</sub> 6% dengan diperolehnya persen transmisi terendah untuk semua gugus fungsi dengan kenaikan konsentrasi C = Osebesar 49,5%.

Pola puncak spektrum pada pemanasan selama 2 jam hampir sama dengan pemanasan selama 1 jam (Tabel 6), tetapi peningkatan konsentrasi optimumnya terjadi pada karbon aktif/TiO2 3%. Hal ini ditunjukkan oleh persen transmisi terendah untuk semua gugus fungsi. Gugus fungsi basa C=O mengalami kenaikan konsentrasi sebesar 33,2% dari semula persen transmisi pada karbon aktif/TiO2 0% sebesar 50,0% turun menjadi 33,4%. Selanjutnya pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6%, 9% dan 15% mengalami penurunan dan kenaikan secara fluktuatif.



Gambar 5. Intensitas serapan karbon aktif/TiO2 setelah pemanasan 1 jam

Karbon aktif/TiO2	Konsentrasi transmitan gugus fungsi (%T)							
(%)	O-H	C-H alkena	C≡H	C = O	C-H alkana	C-O	Ar-H	O-Ti-O
0	79,8	72,6	79 <i>,</i> 3	76,8	74,1	77,5	73,0	77,7
1	57,8	51,8	49,6	57,0	54,9	58,2	56,1	62,0
3	43,3	38,5	38,1	42,3	41,0	43,9	40,4	42,2
6	38,4	34,5	37,9	38,8	37,5	39,7	38,2	40,2
9	59,9	53,8	53,5	58,5	56,4	59 <i>,</i> 9	56,3	60,1
15	49,2	44,4	49,4	49,0	47,7	50,8	47,8	47,8

Tabel 5. Transmitan gugus fungsi karbon aktif/TiO2 setelah pemanasan 1 jam



Gambar 6. Intensitas serapan karbon aktif/TiO2 setelah pemanasan 2 jam

Tabel 6. Konsentrasi transmitan gugus fungsi karbon aktif/TiO2 setelah pemanasan 2 jam

Karbon aktif/TiO2	Konsentrasi transmitan gugus fungsi (%T)							
(%)	O-H	C-H alkena	C≡H	C = O	C-H alkana	C-O	Ar-H	O-Ti-O
0	51,0	72,6	49,1	50,0	48,2	51,3	49,4	53,4
1	46,7	51,8	44,7	46,5	44,8	44,1	45,1	48,3
3	33,1	38,5	28,7	33,4	32,6	34,8	33,3	34,4
6	64,9	34,5	60,1	63,0	61,2	62,1	62,1	63,5
9	37,9	53,8	37,0	37,4	36,2	38,2	36,1	38,4
15	46,5	44,4	43,8	45,7	43,9	47,1	44,1	45,1

Secara keseluruhan, setelah dilakukan pemanasan gugus fungsi komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub> mengalami kenaikan konsentrasi dengan turunnya persen transmisi. Kenaikan konsentrasi optimum pada pemanasan 1 jam terjadi pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6%, sedangkan pada pemanasan selama 2 jam pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3%. Hal ini menunjukkan penambahan katalis TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan keberadaan gugus fungsi basa C=O yang merupakan gugus fungsi yang dapat menyerap gas  $SO_2$ .

c. Pengujian struktur kristalin dengan XRD XRD adalah teknik non-destruktif untuk menganalisis struktur kristal atau semikristal dari material organik dan juga anorganik. Pengujian XRD bertujuan untuk mengetahui keberadaan struktur kristalin TiO2.

Pengujian XRD hanya dilakukan terhadap waktu pemanasan selama 2 jam. Penetapan pengujian ini berdasarkan hasil pengujian FTIR ketika terjadi penurunan konsentrasi impurities komposit yang terdeteksi pada daerah sidik jari dengan bilangan gelombang 1000-500 cm<sup>-1</sup>. Penurunan konsentrasi impurities mencapai 11,4% pada karbon aktif/TiO2 6% dari rata-rata konsentrasi transmitan awal 51,4% menjadi 62,8%. Keberadaan memengaruhi impurities aktivitas fotokatalis TiO2 (Rissa, Priatmoko dan Harjito, 2012).

Identifikasi struktur kristalin TiO<sub>2</sub> mengacu pada data *reference International Center for Diffraction Data* (JCPDs) pada alat XRD. Hasil pengujian dengan pemanasan selama 2 jam (Gambar 7) menunjukkan struktur kristal TiO<sub>2</sub> (tanpa karbon aktif) sebagai TiO<sub>2</sub> anatas pada sudut diafragma  $(2\Theta) = 25,4^{\circ}, 37,8^{\circ}, 48,1^{\circ}, 55,1^{\circ}$  dan  $62,7^{\circ}$ , sedangkan TiO<sub>2</sub> rutil hanya teridentifikasi pada  $2\Theta = 68,8^{\circ}$ .

Peningkatan kristalin TiO<sub>2</sub> rutil terjadi pada contoh karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3%, karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6%, dan karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 15%, dengan  $2\Theta = 27, 4^{\circ}, 35, 7^{\circ}, 41, 2^{\circ}, 54, 3^{\circ},$ dan 69,0°. Kristalin TiO<sub>2</sub> anatas teridentifikasi pada sudut diafragma (2 $\Theta$ ) yang sama dengan contoh TiO<sub>2</sub> (tanpa karbon aktif) yaitu pada contoh karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3% dan karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6%. Difraksi puncak SiO<sub>2</sub> hanya teridentifikasi pada  $2\Theta = 26,6^{\circ}$  dengan intensitas tertinggi pada karbon/aktif TiO<sub>2</sub> 3%. Senyawa SiO<sub>2</sub> terbentuk dari material batubara yang digunakan. Difraktrogram pada Gambar 7 menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> anatas dan TiO<sub>2</sub> rutil terdapat bersama di dalam komposit dan terbukti bahwa pemanasan dapat meningkatkan kandungan TiO<sub>2</sub> anatas dan TiO<sub>2</sub> rutil.

Anatase merupakan jenis TiO2 yang relatif stabil dan dapat dipreparasi dengan mudah pada temperatur rendah (Aravindan dkk., 2015). Fasa TiO2 anatas terbentuk pada suhu 500°C, sedangkan TiO2 fasa rutil pembentukannya meningkat pada suhu >500°C (Subagja *dkk.*, 2017). Hasil analisis XRD, kedua fasa anatas dan rutil teridentifikasi secara bersama pada suhu 600°C. Zhang, Gao dan Guo (2000) dan Zhang dkk. (2016) dalam penelitiannya melaporkan bahwa keberadaan campuran TiO<sub>2</sub> anatas dan TiO<sub>2</sub> fasa rutil menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan fasa tunggal dari masingmasing anatas dan rutil. Dengan demikian, keberadaan bersama dua fasa kristalin TiO<sub>2</sub> pada komposit karbon aktif dapat memberikan aktivitas desulfurisasi yang lebih baik.



Gambar 7. Difraktogram karbon aktif/TiO2 pada pemanasan 2 jam

#### **KESIMPULAN**

Penelitian untuk meningkatkan daya adsorpsi dan aktivitas karbon aktif dengan modifikasi penambahan logam katalis TiO<sub>2</sub> menghasilkan kesimpulan sebagai berikut;

- Semakin tinggi konsentrasi TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan, daya serap iodin semakin tinggi. Daya serap iodin tertinggi diperoleh pada komposit karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 9%, dan turun pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 15%
- Gugus fungsi permukaan karbon aktif yang bersifat basa yaitu gugus fungsi C=O sebagian besar mengalami peningkatan konsentrasi. Sebelum dipanaskan gugus fungsi C=O karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6% mengalami kenaikan konsentrasi sebesar 6,3%. Setelah dipanaskan selama 1 jam meningkat menjadi 49,5% pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 6%, dan sebesar 33,2% pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3% untuk pemanasan selama 2 jam.
- Kristalin TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil terdapat secara bersama dengan intensitas terbesar pada karbon aktif/TiO<sub>2</sub> 3% dengan waktu pemanasan selama 2 jam.
- Penggabungan metode adsorpsi karbon aktif dan fotokatalitik TiO<sub>2</sub> terbukti dapat meningkatkan sifat gugus fungsi permukaan karbon aktif dan membentuk fase kristalin anatas dan rutil secara bersama sehingga meningkatkan kapasitas dan kestabilan proses adsorpsi terhadap SO<sub>2</sub>

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Kepala Puslitbang Teknologi Mineral dan Batubara (*tek*MIRA) atas terlaksananya penelitian ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada mahasiswa dan pembimbing dari Universitas Achmad Yani yang telah membantu sehingga penelitian ini berjalan dengan baik dan lancar.

## DAFTAR PUSTAKA

Agustin, T., Prasetya, N. B. A. dan Widodo, D. S. (2013) "Sintesis komposit TiO2-Karbon aktif untuk fotokatalisis larutan zat warna direct blue 19 dan ion logam Pb2+ dan Cd2+ secara simultan," Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi, 16(3), hal. 102–107. doi: 10.14710/jksa.16.3.102-107.

- Aravindan, V., Lee, Y.-S., Yazami, R. dan Madhavi, S. (2015) "TiO2 polymorphs in "rockingchair" Li-ion batteries," *Materials Today*. Elsevier, 18(6), hal. 345–351. doi: 10.1016/j.mattod.2015.02.015.
- Barbarelli, S., Florio, G., Amelio, M. dan Scornaienchi, N. M. (2018) "Preliminary performance assessment of a novel on-shore system recovering energy from tidal currents," *Applied Energy*, 224, hal. 717–730. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.05.029.
- Basuki, K. T. (2007) "Penurunan konsentrasi HC dan SO2 pada emisi kendaraan dengan menggunakan TiO2 lokal yang disisipkan karbon aktif," in *Prosiding PPI - PDIPTN* 2007. Yogyakarta: BATAN, hal. 105–114.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A. dan Stoeckli, F. (2003) "The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons," *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(3), hal. 273–282. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00597-8.
- Cai, L.-X., Li, S.-C., Yan, D.-N., Zhou, L.-P., Guo, F. dan Sun, Q.-F. (2018) "Water-soluble redoxactive cage hosting polyoxometalates for selective desulfurization catalysis," *Journal of the American Chemical Society*, 140(14), hal. 4869–4876. doi: 10.1021/jacs.8b00394.
- Chen, K., Li, W., Biney, B. W., Li, Z., Shen, J. dan Wang, Z. (2020) "Evaluation of adsorptive desulfurization performance and economic applicability comparison of activated carbons prepared from various carbon sources," *RSC Advances*, 10(66), hal. 40329–40340. doi: 10.1039/D0RA07862J.
- Ding, L., Wei, J., Dai, Z., Guo, Q. dan Yu, G. (2016) "Study on rapid pyrolysis and in-situ char gasification characteristics of coal and petroleum coke," *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(38), hal. 16823–16834. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.101.
- Eliyas, A., Ljutzkanov, L., Stambolova, I., Blaskov, V., Vassilev, S., Razkazova-Velkova, E. dan Mehandjiev, D. (2013) "Visible light photocatalytic activity of TiO2 deposited on activated carbon," *Open Chemistry*, 11(3), hal. 464–470. doi: 10.2478/s11532-012-0183-2.

- Fan, L., Chen, J., Guo, J., Jiang, X. dan Jiang, W. (2013) "Influence of manganese, iron and pyrolusite blending on the physiochemical properties and desulfurization activities of activated carbons from walnut shell," *Journal* of Analytical and Applied Pyrolysis, 104, hal. 353–360. doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.014.
- Grätzel, M. (2003) "Dye-sensitized solar cells," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Elsevier, 4(2), hal. 145–153. doi: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- Huang, S., Wu, S., Wu, Y. dan Gao, J. (2017) "Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from updraft fixedbed biomass gasification ash," *Energy Conversion and Management*, 136, hal. 108– 118. doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.091.
- Ishii, J., Asanuma, M., Murai, R. dan Sumi, I. (2019) "Development of a binder manufacturing process for molded coal utilizing used plastics," *ISIJ International*, 59(4), hal. 665– 671. doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-344.
- Ou, H. W., Fang, M. L., Chou, M. S., Chang, H. Y. dan Shiao, T. F. (2020) "Long-term evaluation of activated carbon as an adsorbent for biogas desulfurization," *Journal of the Air & Waste Management Association*, 70(6), hal. 641– 648. doi: 10.1080/10962247.2020.1754305.
- Przepiórski, J. (2005) "Deposition of additives onto surface of carbon materials by blending method—general conception," *Materials Chemistry and Physics*, 92(1), hal. 1–4. doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.01.010.
- Pujiono, F. E., Mulyati, T. A. dan Fizakia, M. N. (2020) "Activated carbon of coconut shell modified TiO2 as a batik waste treatment," *Jurnal Riset Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri*, 11(2), hal. 1–10. doi: 10.21771/jrtppi.2020.v11.no2.p1-10.
- Rissa, L. V., Priatmoko, S. dan Harjito (2012) "Sintesis lapis tipis berbasis nanopartikel titania termodifikasi silika secara sol-gel sebagai bahan antifogging," *Jurnal MIPA Unnes*, 35(1), hal. 57–65.
- Siwińska-Stefańska, K., Kubiak, A., Piasecki, A., Goscianska, J., Nowaczyk, G., Jurga, S. dan Jesionowski, T. (2018) "TiO2-ZnO binary oxide systems: Comprehensive characterization and tests of photocatalytic activity," *Materials*, 11(5), hal. 841. doi: 10.3390/ma11050841.

- Subagja, R., Royani, A., Suharyanto, A., Andriyah, L. dan Natasha, N. C. (2017) "Pengaruh temperatur dan waktu kalsinasi terhadap perubahan fasa TiO2," *Metalurgi*, 29(3), hal. 245. doi: 10.14203/metalurgi.v29i3.298.
- Sun, Z., Wang, M., Fan, J., Zhou, Y. dan Zhang, L. (2020) "Regeneration performance of activated carbon for desulfurization," *Applied Sciences*, 10(17), hal. 6107. doi: 10.3390/app10176107.
- Treeweranuwat, P., Boonyoung, P., Chareonpanich, M. dan Nueangnoraj, K. (2020) "Role of nitrogen on the porosity, surface, and electrochemical characteristics of activated carbon," ACS Omega, 5(4), hal. 1911–1918. doi: 10.1021/acsomega.9b03586.
- Xing, B., Shi, C., Zhang, C., Yi, G., Chen, L., Guo, H., Huang, G. dan Cao, J. (2016) "Preparation of TiO 2 /activated carbon composites for photocatalytic degradation of RhB under UV light irradiation," *Journal of Nanomaterials*, 2016, hal. 1–10. doi: 10.1155/2016/8393648.
- Xiong, J., Zhu, W., Li, Hongping, Yang, L., Chao, Y., Wu, P., Xun, S., Jiang, W., Zhang, M. dan Li, Huaming (2015) "Carbon-doped porous boron nitride: metal-free adsorbents for sulfur removal from fuels," *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), hal. 12738–12747. doi: 10.1039/C5TA01346A.
- Xu, M., Wang, Y., Geng, J. dan Jing, D. (2017) "Photodecomposition of NOx on Ag/TiO2 composite catalysts in a gas phase reactor," *Chemical Engineering Journal*, 307, hal. 181– 188. doi: 10.1016/j.cej.2016.08.080.
- Xue, D.-M., Qi, S.-C., Zeng, Q.-Z., Lu, R.-J., Long, J.-H., Luo, C., Liu, X.-Q. dan Sun, L.-B. (2019)
  "Fabrication of nitrogen-doped porous carbons derived from ammoniated copolymer precursor: Record-high adsorption capacity for indole," *Chemical Engineering Journal*, 374, hal. 1005–1012. doi: 10.1016/j.cej.2019.06.024.
- Yang, L., Jiang, X., Yang, Z.-S. dan Jiang, W.-J. (2015) "Effect of MnSO 4 on the removal of SO 2 by manganese-Modified activated coke," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(5), hal. 1689–1696. doi: 10.1021/ie503729a.
- Yang, Y., Lv, G., Deng, L., Lu, B., Li, J., Zhang, J., Shi, J. dan Du, S. (2017) "Ultra-deep desulfurization of diesel fuel via selective adsorption over modified activated carbon assisted by pre-oxidation," *Journal of Cleaner*

*Production*, 161, hal. 422–430. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.112.

- Zhang, C., Yang, D., Jiang, X. dan Jiang, W. (2016) "Desulphurization performance of TiO 2 modified activated carbon by a one-step carbonization-activation method," *Environmental Technology*. Taylor & Francis, 37(15), hal. 1895–1905. doi: 10.1080/09593330.2015.1135991.
- Zhang, Q., Gao, L. dan Guo, J. (2000) "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO2 powders prepared by TiCl4 hydrolysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), hal. 207–215. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00122-3.
- Zhao, Y., Dou, J., Duan, X., Chai, H., Oliveira, J. dan Yu, J. (2020) "Adverse effects of inherent CaO in coconut shell-Derived activated carbon on its performance during flue gas desulfurization," *Environmental Science & Technology*, 54(3), hal. 1973–1981. doi: 10.1021/acs.est.9b06689.
- Zustriani, A. K. (2019) "Pengaruh aktivasi adsorben biji pepaya terhadap adsorpsion logam besi (Fe) dan tembaga (Cu) dalam air limbah," Integrated Lab Journal, 7(1), hal. 29–43. doi: 10.5281/zenodo.2656804.