

ANALISIS STRUKTUR DAN POROSITAS KOMPOSIT Fe_3O_4 -KARBON AKTIF DARI LIMBAH KERTAS SEBAGAI ADSORBEN MAGNETIK

Adel Fisli¹, Rahma Dina Safitri², Nurhasni² dan Deswita¹

¹Pusat Sains Teknologi Bahan Maju (PSTBM) - BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang Selatan

²Program Studi Kimia FST - UIN Syarif Hidayatullah

Jl. Ir. H. Djuanda No. 95, Cempaka Putih, Ciputat Timur, Tangerang Selatan 15412

E-mail: adel@batan.go.id

Diterima: 14 Mei 2018

Diperbaiki: 21 Juni 2018

Disetujui: 20 Juli 2018

ABSTRAK

ANALISIS STRUKTUR DAN POROSITAS KOMPOSIT Fe_3O_4 -KARBON AKTIF DARI LIMBAH KERTAS SEBAGAI ADSORBEN MAGNETIK. Komposit partikel magnet-karbon aktif dari limbah kertas telah berhasil dibuat. Karbon aktif dibuat dengan cara bahan kertas bekas dibakar dan selanjutnya direndam dalam asam kuat. Komposit Fe_3O_4 -karbon aktif dibuat dengan mencampurkan garam besi Fe^{3+}/Fe^{2+} (rasio mol 2 : 1) dengan suspensi karbon aktif dalam air. Larutan campuran garam besi-karbon aktif ditambahkan larutan NaOH tetes demi tetes pada kondisi suhu 70 °C. Analisis struktur, morfologi, ikatan kimia, sifat magnet dan porositas diselidiki dengan berbagai alat, berturut-turut menggunakan alat XRD, SEM, FTIR, VSM dan adsorpsi-desorpsi N_2 Quantasorb. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa nanopartikel Fe_3O_4 telah berhasil tercangkok pada struktur karbon melalui interaksi gugus hidroksil. Bahan komposit mempunyai sifat magnetik berkelakuan superparamagnetik. Keberadaan nanopartikel Fe_3O_4 pada struktur karbon membentuk sistem mesopori baru, dimana volume pori meningkat dari 0,07 cc/g menjadi 0,464 cc/g (meningkat 6 kali untuk karbon tanpa aktivasi dan meningkat dari 0,1053 cc/g menjadi 0,525 cc/g (meningkat 5 kali) untuk karbon aktivasi dengan sebaran ukuran pori rata-rata 17,5 nm. Hasil uji adsorpsi menunjukkan bahwa senyawa fenol dan metil jingga hanya mampu diserap 30% dalam larutan air, tetapi untuk senyawa metilen biru mampu diserap 96,3 % pada kondisi yang sama. Bahan komposit partikel magnet Fe_3O_4 /karbon aktif limbah kertas dapat digunakan sebagai bahan alternatif menghilangkan zat warna metilena biru dalam limbah cair.

Kata kunci: Nanopartikel Fe_3O_4 , Karbon aktif, Komposit, Limbah kertas, Adsorben magnetik

ABSTRACT

THE STRUCTURE AND POROSITY ANALYSIS OF Fe_3O_4 -ACTIVE CARBON FROM WASTE PAPER COMPOSITES AS A MAGNETIC ADSORBENT. The composites of Fe_3O_4 -active carbon from waste paper have been synthesized. Active carbon was prepared by burning waste paper in laminar air flow and then activated by immersion using strong acid. The composite of Fe_3O_4 -active carbon was prepared by mixing Fe^{3+}/Fe^{2+} salt (2:1 mole ratio) salt with the prepared active carbon in water. The mixture of iron salt-active carbon solution was added drop NaOH solution under 70°C. The structure, morphology, chemical bonding, magnetic properties, and porosity were investigated by various equipment such as XRD, SEM, FTIR, VSM and adsorption-desorption N_2 Quantasorb. The results of characterization show that the Fe_3O_4 nanoparticles were successfully attached to the active carbon structure through interaction hydroxyl group. The composites have the behavior of superparamagnetic properties. The presence of Fe_3O_4 nanoparticles on the carbon structure forms new mesoporous system where pore volume increased from 0,07 cc/g to 0,464 cc/gr (increased 6 times) for non-activated carbon and increased from 0,1053 cc/gr to 0,525 cc/gr (increased 5 times) for activated active carbon with average pore diameter value of 17,5 nm. The result of the adsorption test shows that for both phenol and methyl orange was only absorbed 30%, however for methylene blue was absorbed 96,3% in the water on the same condition. It is concluded that Fe_3O_4 /active carbon from waste paper composite is potentially used as an alternative material to eliminate methylene blue dye compound in liquid waste.

Keywords: Fe_3O_4 nanoparticles, Active carbon, Composites, Paper waste, Magnetic adsorbent

PENDAHULUAN

Karbon aktif telah digunakan secara luas untuk berbagai keperluan, di antaranya; menghilangkan bau ruang tidak sedap, proses pemurnian air, penghilang warna, penghilang bahan toksik, sebagai filter atau menghilangkan substansi terlarut. Di industri, karbon aktif digunakan sebagai bahan penghilang zat warna atau menghilangkan impuritas zat terlarut dalam pelarut air atau pelarut organik dalam proses industri dan pengolahan limbah zat warna industri.

Karbon aktif dibuat setelah melalui karbonisasi dari bahan mentah alami yang mengandung unsur karbon dengan cara pirolisis dan selanjutnya dilakukan proses aktivasi secara kimia atau fisika untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Karbon aktif ini dibuat secara komersial dari bahan alam seperti, kulit biji buah kelapa sawit [1], tempurung kelapa [2], kayu [3] dan batu bara [4]. Kebutuhan karbon aktif dari tahun ke tahun semakin meningkat sementara persediaan bahan baku untuk memproduksi karbon aktif tidak bertambah dan cenderung berkurang.

Ada sekitar 25% hingga 33% limbah kertas di tempat pembuangan sampah. Limbah kertas ini membebaskan senyawa klorin ke lingkungan dan mengakibatkan pencemaran udara, air dan tanah di daerah sekitarnya. Senyawa klorin berbahaya bagi kesehatan manusia. Jika limbah kertas ini sampai membusuk maka kertas akan membebaskan gas metana yang bahayanya lebih 25 kali dari gas CO₂. Maka dari itu, pemanfaatan kembali kertas bekas sesuatu yang lebih berguna sebelum dibuang ke tempat pembuangan sampah demi kelestarian lingkungan.

Komposisi kimia kertas dapat dibagi dua, yaitu; senyawa kimia organik, seperti selulosa, hemi-selulosa dan lignin dan senyawa anorganik (kalsium karbonat (CaCO₃), kaolin (Al₂O₃.SiO₃.2H₂O) dan titanium oksida (TiO₂)). Biasanya senyawa anorganik berfungsi sebagai pengisi atau pewarna kertas. Komposisi kimia organik dan anorganik dalam kertas tergantung pada peruntukannya. Tabel 1 memperlihatkan komposisi kimia senyawa organik dan anorganik dari berbagai kertas.

Tabel 1. Komposisi kimia bahan organik dan anorganik berbagai kertas.

Jenis kertas	Organik	Anorganik
Kertas koran	>95%	<5%
karton	>95%	<5%
Buku tulis, kertas printer, kertas fotokopi, kertas buku	70-100%	0-30%
Kertas tisu	>98%	<2%

Bahan habis pakai yang mengandung unsur karbon seperti kertas bekas memungkinkan untuk dijadikan bahan karbon aktif. Keuntungan karbon aktif dibuat dari kertas bekas ini adalah bahan bakunya tersedia dimana-mana, mudah didapat dan murah. Karbon

aktif dibuat dari kertas koran mempunyai kapasitas adsorpsi cukup tinggi, mendekati karbon aktif beredar pasaran [5]. Namun demikian, karbon aktif dari kertas ini sulit sekali dipisahkan dari cairan karena ukuran partikelnya sangat halus. Tentunya, dalam penerapan bahan ini tidaklah efektif dan tidak ekonomis untuk volume limbah yang besar. Untuk itu diperlukan pengembangan bahan supaya teknologi penerapannya lebih sederhana.

Teknologi magnet dapat diterapkan dalam aplikasi lingkungan membantu dalam proses pemisahan. Penggabungan adsorben dengan nanopartikel magnet menghasilkan bahan komposit baru yang mempunyai dua sifat yaitu; sifat adsorpsi dan sifat magnet. Sifat magnet ini dimanfaatkan dalam proses pemisahan partikel komposit dalam air dengan menggunakan batangan magnet sederhana. Keuntungan pemisahan secara magnet ini lebih mudah, sederhana, cepat dan efisien dalam mengambil kembali adsorben dari cairan limbah [6,7]. Penggunaan teknologi magnet dalam membantu proses pemisahan adsorben dalam air, yaitu; kitosan/Fe₃O₄ [8], Fe₃O₄/karbon aktif [9,10], Fe₃O₄/bentonit [11], Fe₃O₄/SiO₂ [12] dan Fe₃O₄/zeolit [13].

Sejauh penelusuran literatur belum ada penelitian karbon aktif dari kertas dikompositkan dengan partikel magnet. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membuat bahan komposit karbon aktif dari limbah kertas/nanopartikel magnet. Bahan ini digunakan untuk menyerap berbagai kontaminan organik dalam air. Fasa, morfologi struktur mikro bahan, sifat magnet, gugus fungsi, luas permukaan dan porositas bahan dipelajari dengan berbagai metode karakterisasi. Adapun, sifat adsorpsi bahan ini diuji dengan tiga jenis senyawa organik yaitu; metilena biru, metil jingga dan fenol.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah besi[III] klorida (FeCl₃.6H₂O), besi [II] klorida (FeCl₂.4H₂O), natrium hidroksida (NaOH), amonium hidroksida (NH₄OH), asam klorida (HCl), metilena biru, metil jingga, fenol. Semua bahan kimia yang digunakan dalam *grade pro analysis* yang dikeluarkan oleh Merck dan kertas bekas printer.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *X-Ray Diffractometer (XRD, Empyrean Panalytical)*, *Vibrating Sampel Magnetometer (VSM, Oxford type 1.2 H)*, *Fourier Transform Infra Red Spectrometer (FT-IR ATR Bruker TENSOR 27)*, *Scanning Electron Microscope (SEM, JSM-6510LA JOEL)*, *Quantasorbs SI-4-Kr/MP, (Quantachrome Instrument)*, *UVVis Spectrophotometer Lamda-25 Perkin-Elmer*, *Furnace dan peralatan laboratorium lainnya.*

Pembuatan Karbon Aktif

Karbon aktif dibuat dari kertas bekas dengan cara dibakar dengan nyala api. Debu kertas yang diperoleh direndam dalam HCl pekat (25 %) selama 24 jam. Setelah itu, partikel karbon dipisahkan dari cairan dan dicuci dengan air demineralisasi sampai bekas cucian menjadi netral (pH 7). Padatan karbon aktif dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 24 jam. Serbuk karbon aktif yang diperoleh siap digunakan untuk perlakuan selanjutnya.

Pembuatan Adsorben Magnetik Fe_3O_4 -Karbon Aktif

Sebanyak 5,2 gram $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dan 2,0 gram $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (rasio mol $Fe(III)/Fe(II) = 2 : 1$) dilarutkan dalam 10,3 mL HCl 1 N. Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* sampai larutan terlihat jernih. Setelah itu, larutan diencerkan menjadi volume 25 mL dengan air demin. Pada wadah lain, karbon aktif yang telah dibuat sebelumnya dimasukkan ke dalam 200 mL air demin. Jumlah karbon aktif dalam komposit diperhitungkan dengan perbandingan berat karbon aktif : $Fe_3O_4 = 2 : 1$. Suspensi karbon aktif diaduk dengan *magnetic stirrer* sambil dipanaskan pada suhu 70°C. Larutan garam besi yang telah dibuat dituang ke dalam suspensi karbon aktif.

Larutan campuran kemudian ditambahkan 100 mL NaOH 2,5 M tetes demi tetes. Suhu larutan tetap dijaga 70 °C sambil diaduk selama 3 jam. Setelah itu, pisahkan endapan dengan bantuan batang magnet. Padatan yang diperoleh dicuci berulang kali dengan air demin sampai air bekas cucian netral (pH 7). Padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C sampai kering dan dilanjutkan pada suhu 120 °C selama 2 jam. Adsorben magnetik Fe_3O_4 -Karbon aktif digerus sampai menjadi serbuk halus dan disimpan dalam botol. Ada 4 jenis sampel yang dibuat dalam penelitian ini, yaitu; KA= karbon dari kertas bekas dibakar; KA-HCl = karbon dari kertas dibakar aktifasi HCl; KA/ Fe_3O_4 = komposit karbon dari kertas bekas dibakar -partikel magnet oksida besi; KA-HCl/ Fe_3O_4 = komposit karbon dari kertas dibakar aktifasi HCl-partikel magnet oksida besi.

Karakterisasi Bahan

Bahan komposit yang telah dibuat dikarakterisasi dengan berbagai instrumen, yaitu; alat XRD dengan radiasi Cu-K α pada $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ untuk mengidentifikasi fasa kristal bahan. Alat VSM untuk mengukur sifat magnet bahan. Alat FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi senyawa kimia. Alat SEM/EDS untuk melihat morfologi dan kandungan unsure bahan. Alat *Quantasorb SI-4-Kr/MP* digunakan untuk menentukan isothermal adsorpsi-desorpsi N_2 pada suhu nitrogen cair (77 K). Sebelum pengukuran, sampel *didegasing* dalam kondisi vakum pada suhu 300 °C dan 10^{-5} torr selama 3 jam. Dari data

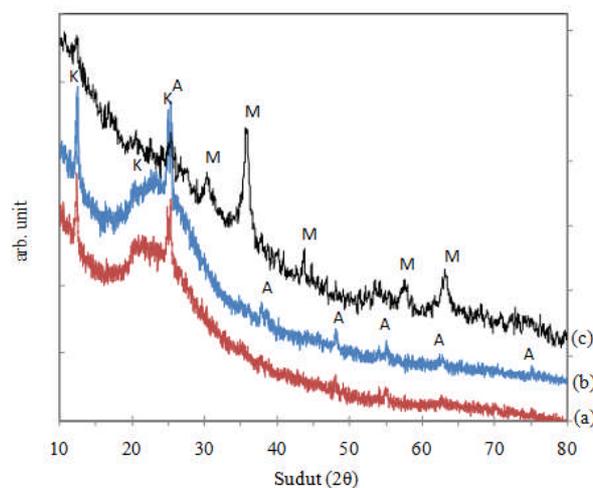
isothermal diperoleh profil kurva adsorpsi-desorpsi N_2 . Luas permukaan total, luas permukaan eksternal, volume pori (total, mesopori dan mikropori) dan sebaran ukuran mesopori dan mikropori dihitung dengan menggunakan persamaan secara berurutan, *Brunaur-Emmett-Teller(BET)*, metode-t, *Barrett, Joyner, and Halenda (BJH)* dan *Dubin-Asthakov (DA)* dengan bantuan *software* yang telah terpasang pada alat [14].

Uji Adsorpsi

Ada tiga jenis zat senyawa organik yang digunakan untuk uji adsorpsi komposit, yaitu; senyawa metilena biru, metal jingga dan fenol. Sebanyak 0,25 g komposit dimasukkan ke dalam masing-masing larutan senyawa uji volume 250 mL dan konsentrasi 20 ppm. Larutan diaduk menggunakan alat *shaker* pada kondisi ruang terbuka dan suhu ruang. Setiap selang waktu tertentu, larutan dicuplik dan diletakkan di atas batangan magnet permanen untuk mengendapkan partikel komposit yang terbawa sewaktu pencuplikan larutan. Masing-masing larutan cuplikan diukur absorbansinya menggunakan alat *Spectrometer UVvis Lamda 25* pada panjang gelombang 664 nm untuk metilena biru, 464 nm untuk mentil jingga dan 270 nm untuk fenol.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X sampel KA, KA-HCl dan KA-HCl/ Fe_3O_4 dapat dilihat dalam Gambar 1. Puncak lebar muncul dalam rentang sudut 20-30° pada sampel KA dan KA-HCl. Puncak lebar ini berasal dari difraksi struktur karbon berbentuk amorf. Selain itu, puncak difraksi lain juga terlihat dengan jelas pada sudut 12,23°, 24,82° dan 25,31° yang menandakan keberadaan fasa lain selain karbon dalam kertas. Hasil identifikasi puncak difraksi diketahui kertas mengandung mineral TiO_2 fasa anatase dan kaolinite. Perlakuan asam pada bahan karbon (KA-

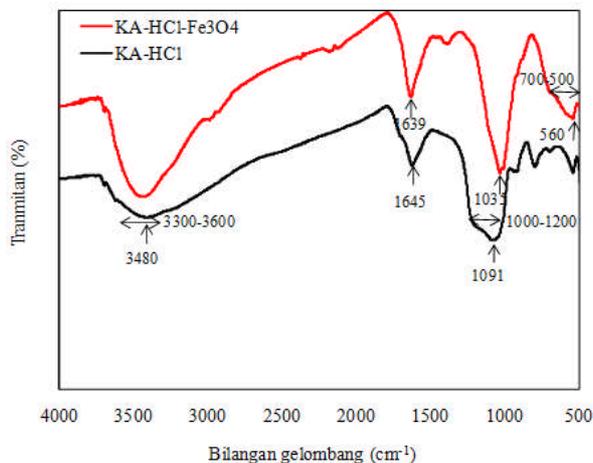


Gambar 1. Pola difraksi sinar-X dari sampel (a). KA, (b) .KA-HCl dan (c). KA-HCl/ Fe_3O_4 . A = anatase, K=kaolinite dan M=magnetite.

HCl) menghasilkan intensitas puncak difraksi dari karbon amorf, kaolinite dan anatase semakin meningkat dan semakin jelas. Hasil ini menunjukkan sebagai pengotor telah hilang akibat pelarutan dengan asam. Spektrum berikut, pada KA-HCl/Fe₃O₄ muncul puncak-puncak difraksi pada sudut 30,27°; 35,28°; 43,56°; 57,46° dan 63,20°. Puncak difraksi ini bersesuaian dengan nomor kartu 19-0629 dalam JCPDS untuk oksida besi fasa magnetik Fe₃O₄ struktur kubik.

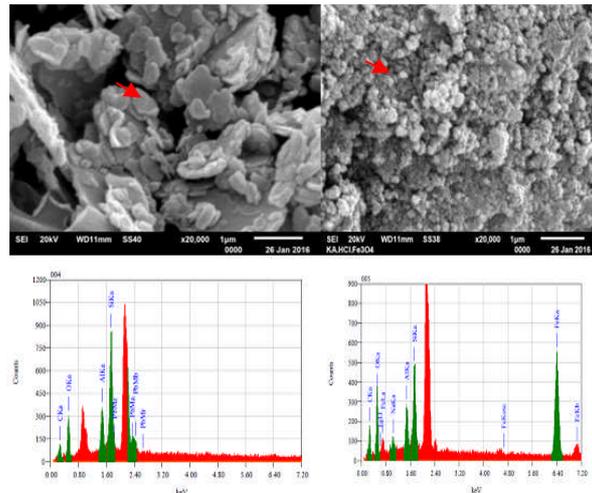
Spektrum FT-IR sampel KA-HCl dan KA-HCl/Fe₃O₄ dapat dilihat dalam Gambar 2. Pada kedua kurva muncul serapan maksimum sekitar 3440 cm⁻¹, karakteristik untuk vibrasi stretching gugus hidroksi dari karboksilat, fenol atau alkohol dan air yang terdapat pada permukaan karbon aktif [15]. Puncak serapan ini melebar dalam rentang serapan 3300 cm⁻¹ hingga 3600 cm⁻¹ indikasi terjadi ikatan hidrogen antara gugus hidroksi dengan air yang terserap pada permukaan karbon aktif. Adanya gugus hidroksi ini dibuktikan dengan munculnya pita serapan pada 1650 cm⁻¹ [16] dan puncak lebar antara 1000 cm⁻¹ sampai 1200 cm⁻¹ dengan puncak maksimum 1100 cm⁻¹, yang berasal dari vibrasi stretching C-O dalam gugus asam, alkohol, fenol atau eter [17]. Keberadaan gugus fungsi polar ini seperti gugus asam, alkohol, fenol dalam struktur karbon aktif memungkinkan bahan ini bersifat penukar ion. Pada spektrum KA-HCl/Fe₃O₄ (kurva b) muncul puncak lebar baru pada rentang 500-700 cm⁻¹ dengan puncak maksimum 560 cm⁻¹. Pita ini berasal dari vibrasi stretching pita serapan logam-oksigen (ikatan Fe-O dalam kisi kristalin Fe₃O₄) [18]. Bila dibanding dengan kurva (a), puncak serapan C-O dari gugus hidroksi melebar dan bergeser sebesar 56 cm⁻¹ ke arah bilangan gelombang lebih kecil dari 1091 cm⁻¹ menjadi 1035 cm⁻¹ setelah KA dikompositkan dengan Fe₃O₄. Dengan adanya pergeseran pita serapan ini kemungkinan Fe₃O₄ berinteraksi dengan gugus hidroksi yang ada pada permukaan karbon aktif.

Pengambilan foto Scanning Electron Microscope (SEM) digunakan untuk mengamati



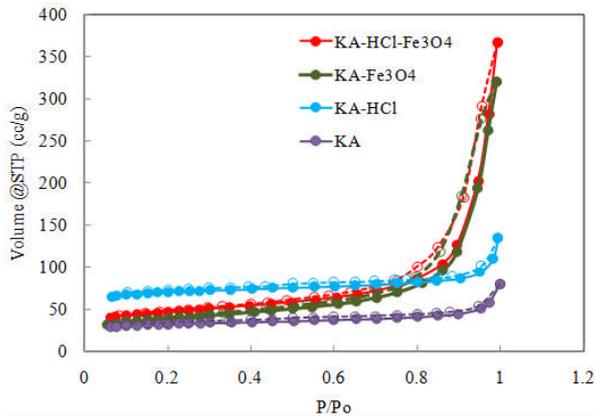
Gambar 2. Spektrum FT-IR dari sampel KA-HCl dan KA-HCl/Fe₃O₄.

morfologi permukaan sampel. Gambar 3 memperlihatkan hasil foto SEM sampel KA-HCl dan KA-HCl/Fe₃O₄ perbesaran 20.000 kali. Struktur matriks kertas (tanda panah) masih dapat dilihat dengan jelas dalam foto SEM meskipun telah mengalami proses karbonisasi. Serbuk karbon dari kertas berbentuk lembaran dengan ukuran partikel bervariasi diperkirakan sekitar 0,5 µm hingga 1 µm (Gambar 3(a)). Hasil penentuan atom dengan EDS untuk sampel KA-HCl diperoleh C = 40 %, O = 40 %, Al = 5% dan Si = 14 %. Adanya atom lain selain C dan O dalam kertas menunjukkan adanya mineral lain pengisi kertas. Hasil ini sejalan dengan analisis difraksi sinar-X sebelumnya. Setelah karbon aktif dikompositkan dengan Fe₃O₄ (KA-HCl/Fe₃O₄), struktur lembaran dari karbon aktif tidak terlihat lagi dan berubah menjadi kumpulan bulatan-bulatan kecil (Gambar 3(b)). Hasil pengamatan spektrum EDS terlihat dengan jelas, ada penambahan puncak baru pada 6.40 keV yang berasal dari atom Fe. Fraksi atom Fe dalam sampel KA-HCl/Fe₃O₄ ini cukup tinggi dengan sebaran C = 38 %, O = 32 %, Al = 5 %, Si = 7 % dan Fe = 15 %. Dengan demikian, disimpulkan bahwa bulatan-bulatan kecil yang terlihat dalam foto SEM dalam Gambar 3(b) adalah partikel Fe₃O₄ yang telah menyelimuti matriks karbon aktif.



Gambar 3. Foto SEM pada perbesaran 20.000x dan EDS sampel (a). KA-HCl dan (b). KA-HCl/Fe₃O₄.

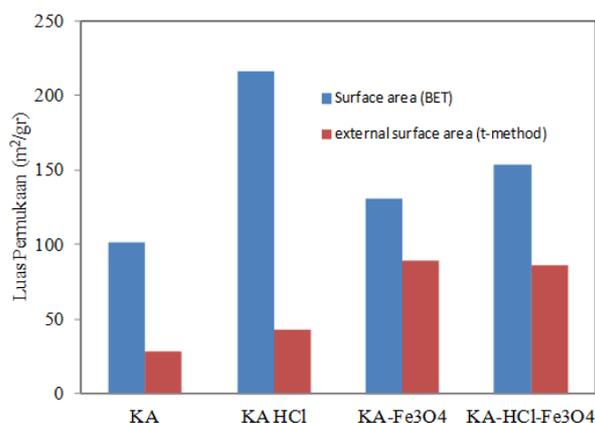
Isoterm adsorpsi-desorpsi N₂ pada suhu 77 K oleh sampel KA, KA-HCl, KA/Fe₃O₄ dan KA-HCl/Fe₃O₄ dapat dilihat dalam Gambar 4. Bentuk kurva isoterm adsorpsi menggambarkan interaksi antara gas N₂ dengan padatan dan terbentuknya geometri sistem pori pada padatan [19]. Khusus untuk sampel KA dan KA-HCl terlihat pelebaran kurva hysteresis kecil sekali artinya kedua bahan ini mempunyai sistem mesopori rendah. Pengukuran isoterm adsorpsi-desorpsi untuk sampel KA/Fe₃O₄ dan KA-HCl/Fe₃O₄ memperlihatkan bentuk isoterm tipe IV menurut klasifikasi IUPAC dari 6 klasifikasi isoterm adsorpsi yang diketahui [14]. Isoterm tipe IV ini diidentikkan dengan bahan berkarakter mesoporos dengan bentuk hysteresis loops tipe H3 dengan sifat adsorpsi tidak terbatas pada



Gambar 4. Isoterm Adsorpsi-desorpsi N_2 pada suhu 77 K oleh berbagai sampel.

P/P_o tinggi. Bahan berkarakter mesoporos ditandai dengan terjadinya pelebaran kurva *hysteresis* karena mengalami kondensasi kapilar dalam sistem mesopori [20]. Kemungkinan lain bentuk kurva *hysteresis* seperti tipe H3 ini adanya agregasi partikel berbentuk lembaran pada bahan [19].

Luas permukaan total bahan ditentukan dengan metode *Bruneur, Emmet, dan Teller (BET)* dan luas permukaan eksternal ditentukan dengan metode-t. Hasil pengukuran luas permukaan total dan luas permukaan eksternal dari berbagai sampel dapat dilihat dalam Gambar 5. KA mempunyai luas permukaan total 101 m^2/g . Setelah KA diaktifasi dengan asam (KA-HCl), luas permukaan total meningkat lebih dua kalinya menjadi 216 m^2/g . Begitu juga dengan luas permukaan eksternal naik dari 28 m^2/g menjadi 43 m^2/g . Aktivasi asam dapat meningkatkan keasaman dan mengubah berbagai tekstur karbon yang sangat tergantung pada jenis asam yang digunakan [21]. Sifat karbon sangat tergantung pada proses aktivasinya dan sifat alami bahan dasarnya. Aktivasi asam ini biasanya diikuti dengan peningkatan kapasitas adsorpsi, porositas, luas permukaan, volume pori karbon aktif [22]. Khusus karbon aktif yang dibuat dari kertas mempunyai struktur lembaran mempunyai luas permukaan total yang cukup tinggi tetapi porositas

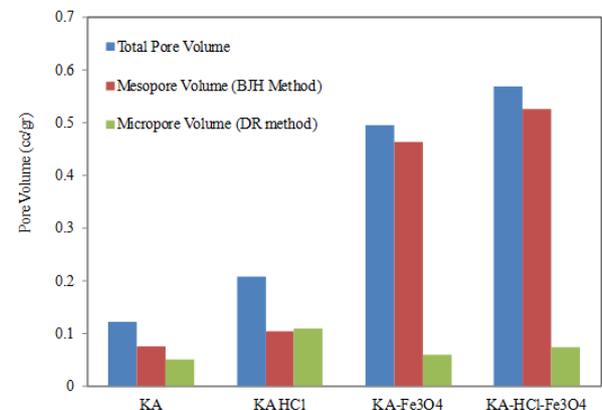


Gambar 5. Hasil pengukuran luas permukaan berbagai sampel.

rendah. Setelah KA dikompositkan dengan nanopartikel Fe_3O_4 , luas permukaan total bahan turun menjadi 130 m^2/g dan 154 m^2/g dan luas permukaan eksternal malahan naik menjadi 89 m^2/g dan 86 m^2/g untuk sampel KA/ Fe_3O_4 dan KA-HCl/ Fe_3O_4 . Luas permukaan total turun ini disebabkan oleh terisinya kekosongan dalam struktur karbon kertas oleh nanopartikel Fe_3O_4 . Luas permukaan eksternal naik akibat perubahan permukaan karbon aktif dimana nanopartikel Fe_3O_4 telah menempel pada permukaan matrik karbon (Gambar 3(b)).

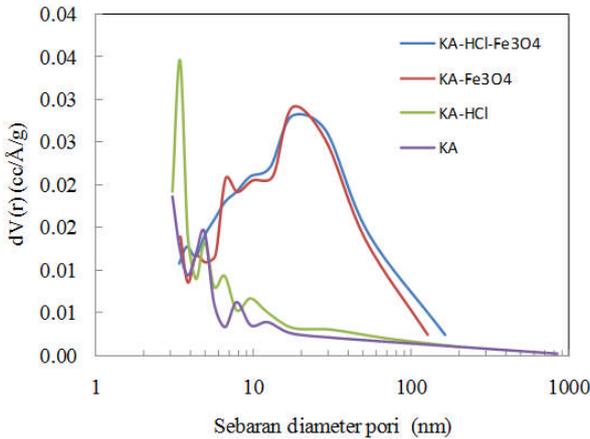
Hasil pengukuran volume pori total, volume mesopori dan volume mikropori dapat dilihat dalam Gambar 6. Sampel KA mempunyai volume pori total sebesar 0,1229 cc/g yang terdiri dari dari mesopori sebesar 0,0772 cc/g dan volume mikropori sebesar 0,0513 cc/g . Setelah dilakukan aktivasi asam (KA-HCl), volume pori total meningkat menjadi 0,2081 cc/g yang terdiri dari volume mesopori 0,1053 cc/g dan volume mikropori 0,112 cc/g . Peningkatan volume pori ini akibat dari terlarutnya pengotor-pengotor yang mengisi sistem pori bahan pada saat proses pelarutan dengan asam. Proses aktivasi karbon aktif dengan asam adalah untuk melarutkan impuritas-impuritas yang timbul selama proses karbonisasi yang menutupi sistem pori karbon aktif [17]. Keberadaan nanopartikel Fe_3O_4 pada matrik karbon aktif membentuk sistem mesopori baru pada bahan komposit. Volume mesopori bahan meningkat dengan tajam dari 0,077 cc/g menjadi 0,464 cc/g atau meningkat 6 kalinya untuk KA/ Fe_3O_4 dan dari 0,1053 cc/g menjadi 0,525 cc/g atau meningkat 5 kalinya untuk KA-HCl/ Fe_3O_4 bila dibanding dengan karbon aktif tanpa Fe_3O_4 . Peningkatan volume mesopori ini akibat dari penumpukkan nanopartikel Fe_3O_4 pada matriks karbon aktif. Namun, volume mikropori (metode DA) cenderung turun setelah karbon dikompositkan dengan nanopartikel Fe_3O_4 . Volume mikropori turun disebabkan oleh masuknya sebagian nanopartikel Fe_3O_4 ke dalam struktur sistem mikropori bahan.

Karakteristik lain penting diketahui untuk bahan berporos adalah distribusi ukuran pori. Menurut IUPAC,



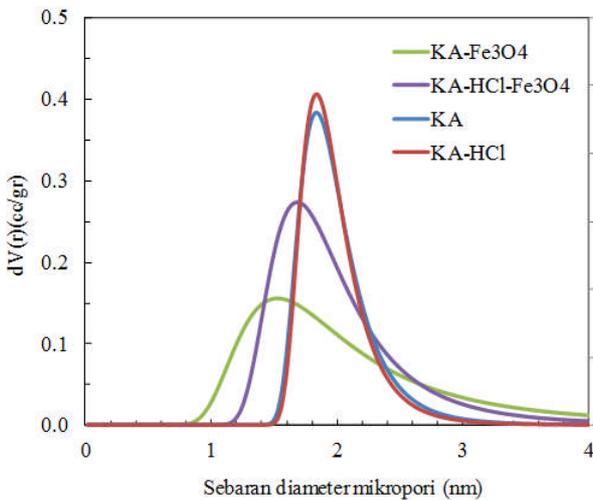
Gambar 6. Hasil pengukuran volume pori total, volume mesopori metode BJH dan volume mikropori metode DA.

pori diklasifikasi menjadi 3 (tiga) kelompok berdasarkan ukurannya. Ukuran diameter pori < 2nm disebut mikropori, ukuran diameter pori antara 2 nm dan 50 nm disebut mesopori dan ukuran diameter pori di atas 50 nm disebut makropori. Gambar 7 memperlihatkan distribusi ukuran pori berbagai sampel yang dihitung menggunakan metode BJH yang mana khusus diperuntukkan menganalisis mesopori bahan. Sampel KA mempunyai mesopori relatif kecil mempunyai sebaran diameter pori sekitar dibawah 2 nm, 5 nm dan 9 nm. Setelah KA diaktifasi dengan perlakuan asam terjadi pergeseran sebaran ukuran pori ke arah lebih lebar menjadi 3,4 nm dan 8 nm dan 10 nm. Pelebaran ukuran pori ini akibat dari hilang pengotor yang mengisi sistem pori akibat dari perlakuan asam. Berikutnya, keberadaan Fe₃O₄ pada struktur karbon aktif membentuk sistem pori baru dengan distribusi ukuran pori rata 17,5 nm untuk kedua komposit KA/Fe₃O₄ dan KA-HCl/Fe₃O₄. Dengan nilai ini, komposit bahan KA/Fe₃O₄ dan KA-HCl/Fe₃O₄ mempunyai karakteristik golongan bahan mesopori.



Gambar 7. Sebaran diameter mesopori dengan metode BJH.

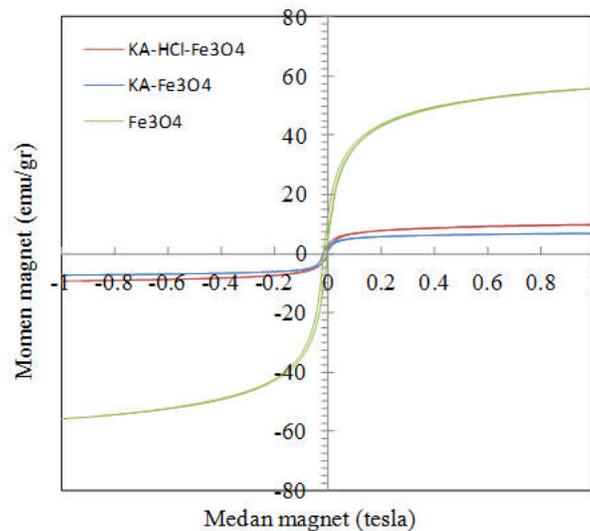
Distribusi ukuran mikropori yang dihitung menggunakan metode DA dapat dilihat dalam Gambar 8.



Gambar 8. Sebaran diameter mikropori dengan metode DA.

Sebaran ukuran mikropori tidak berubah baik sebelum atau sesudah karbon aktif diaktifasi. Tetapi setelah KA dikompositkan dengan nanopartikel Fe₃O₄ ukuran diameter mikropori mengecil dari 1,8 nm menjadi 1,68 nm dan menjadi 1,54 nm untuk masing-masing KA-HCl/Fe₃O₄ dan KA/Fe₃O₄. Pengecilan ukuran pori ini akibat dari masuknya sebagian nanopartikel Fe₃O₄ kedalam sistem mikropori. Hasil ini sejalan dengan hasil penentuan volume mikropori dimana terjadi penurunan volume mikropori akibat masuknya nanopartikel Fe₃O₄ ke dalam sistem mikropori.

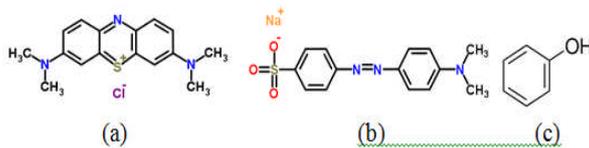
Sifat magnetik sampel diukur dengan VSM pada rentang medan -1 sampai 1 tesla pada suhu kamar. Gambar 9 memperlihatkan kurva histeresis partikel magnetik Fe₃O₄, KA/Fe₃O₄ dan KA-HCl/Fe₃O₄. Semua kurva histeresis memperlihatkan nilai *coercivity* rendah (mendekati nol) maka partikel magnet yang dihasilkan dapat dikatakan mempunyai kelakuan super paramagnetik. Nanopartikel Fe₃O₄ mempunyai nilai saturasi magnet sebesar 56 emu/g. Nilai ini lebih rendah dari nilai maksimum saturasi magnet dalam literatur (92 emu/g untuk Fe₃O₄). Rendahnya nilai saturasi ini disebabkan ketidak stabilan nanopartikel Fe₃O₄ pada lingkungan udara bebas dan mudah teroksidasi dengan adanya oksigen. Setelah nanopartikel Fe₃O₄ dikompositkan dengan KA nilai saturasi magnetisasi komposit turun menjadi 9,7 emu/g dan 7,1 emu/g untuk masing-masing sampel KA-HCl/Fe₃O₄ dan KA/Fe₃O₄. Nilai saturasi magnetik turun drastis akibat adanya fraksi non magnetik seperti karbon aktif dalam komposit dan juga kemungkinan teroksidasi Fe₃O₄ selama proses pembuatan komposit. Berdasarkan jumlah fraksi partikel magnet dalam komposit, seharusnya nilai saturasi magnet diperoleh 18,7 emu/g dengan perhitungan perbandingan magnetik:non-magnetik = 1 : 2. Namun demikian, nilai saturasi magnet yang diperoleh di bawah yang seharusnya. Penurunan saturasi magnet ini kemungkinan tidak terpenuhi secara stokiometri Fe³⁺ dan Fe²⁺ untuk



Gambar 9. Kurva histeresis dari sampel hasil pengukuran VSM.

membentuk Fe_3O_4 pada permukaan karbon aktif dan kemungkinan teroksidasinya sebagian Fe^{2+} selama proses pembuatan. Meskipun nilai saturasi magnetik rendah untuk kedua komposit, tetapi komposit ini masih mampu dipisahkan kembali dengan mudah setelah diterbarkan ke dalam air dengan bantuan batangan magnet sederhana.

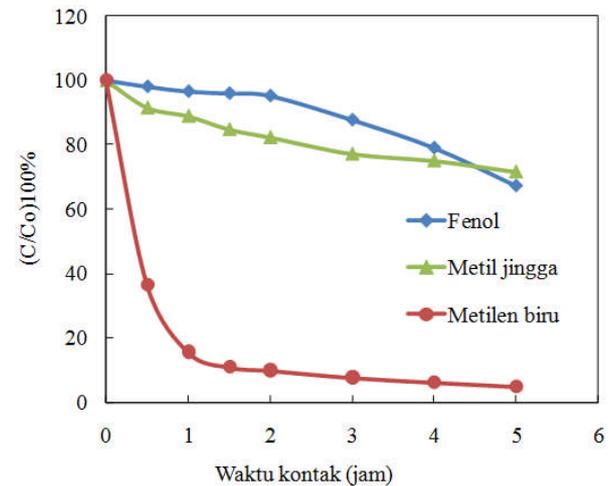
Ada tiga jenis senyawa yang digunakan untuk menguji adsorpsi komposit yang dibuat yaitu; fenol, metil jingga dan metilen biru. Sifat kimia masing-masing senyawa kimia ini berbeda-beda, yaitu; fenol bermuatan netral, metil jingga bermuatan negatif dan metilen biru bermuatan positif. Perbedaan lain dari ketiga bahan ini adalah strukturnya, dimana metilen biru mempunyai 3 cincin aromatis, metil jingga 2 cincin aromatis dan fenol mempunyai 1 cincin aromatis. Gambar 10 memperlihatkan struktur masing-masing senyawa kimia yang digunakan untuk uji adsorpsi komposit.



Gambar 10. Struktur kimia (a). metilen biru, (b). metilena jingga dan (c). fenol.

Gambar 11 adalah uji adsorpsi sampel KA-HCl/ Fe_3O_4 terhadap senyawa fenol, metil jingga dan metilen biru. Kecepatan adsorpsi fenol dan metil jingga berjalan sangat lambat sekali. Selama 5 jam waktu proses adsorpsi, sampel KA-HCl/ Fe_3O_4 hanya mampu menyerap sekitar 30 %. Sangat berbeda dengan metilen biru, kecepatan adsorpsi metilen biru sangat cepat dimana dalam waktu 1jam 85% metilen biru terserap dan pada waktu lebih lama lagi (5 jam proses) metilen biru hilang dalam larutan 96,3 %. Analisis mekanisme reaksi proses adsorpsi karbon aktif sangat tergantung sifat-sifat struktur kimia dan morfologi permukaan karbon aktif. Karbon aktif berinteraksi dengan senyawa lain dalam air dapat melalui interaksi penukar kation/anion, adsorpsi secara kimia, adsorpsi spesifik dan efek elektrostatik [23]. Interaksi penukar kation/anion berdasarkan perbedaan muatan antara karbon aktif dengan senyawa kimia yang terserap [24]. Disamping itu, sifat adsorpsi karbon aktif juga dapat terjadi akibat perbedaan kepolaran atau senyawa sesama nonpolar seperti gugus aromatik. Senyawa yang mempunyai *density electron- π* lebih tinggi kemungkinan terserap lebih baik bila dibanding dengan *density electron- π* rendah. Karbon aktif sebagian besar mengandung atom karbon aromatik sehingga mempunyai *density electron- π* cukup tinggi dan hanya sebagian kecil (1 % hingga 10 %) mengandung atom karbon alifatik [25]. Namun, dalam kondisi eksperimen sulit sekali menentukan interaksi mana yang dominan terjadi di antara interaksi interaksi tersebut. Berdasarkan uji adsorpsi ketiga jenis adsorbat yang digunakan, adsorbat bermuatan positif (metilen biru) mempunyai adsorpsi yang

paling besar bila dibanding adsorbat bermuatan nol (fenol) dan atau bermuatan negatif (metilen jingga). Hasil ini menunjukkan, interaksi permukaan karbon aktif dengan adsorbat dominan terjadi melalui proses penukar kation, dimana karakter permukaan karbon aktif dominan bermuatan negatif berinteraksi dengan adsorbat metilen biru bermuatan positif.



Gambar 11. Hasil uji adsorpsi terhadap senyawa organik oleh komposit KA-HCl/ Fe_3O_4 .

KESIMPULAN

Komposit karbon aktif dari kertas bekas dengan nanopartikel magnet Fe_3O_4 telah berhasil dibuat. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa oksida besi fasa magnetite telah sukses tercampur pada struktur karbon aktif melalui interaksi gugus hidroksi pada permukaan karbon aktif. Luas permukaan karbon aktif meningkat dari $101 \text{ m}^2/\text{g}$ menjadi $216 \text{ m}^2/\text{g}$ atau meningkat lebih 2 kalinya setelah karbon aktif diaktifasi dengan HCl. Tetapi luas permukaan turun menjadi $154 \text{ m}^2/\text{g}$ setelah karbon aktif dikompositkan dengan Fe_3O_4 . Keberadaan nanopartikel Fe_3O_4 pada struktur karbon aktif membentuk sistem mesopori baru dengan distribusi ukuran pori sebesar $17,5 \text{ nm}$. Peningkatan sistem mesopori pada bahan komposit cukup signifikan dari $0,077 \text{ cc/g}$ menjadi $0,464 \text{ cc/g}$ untuk KA/ Fe_3O_4 dan dari $0,1053 \text{ cc/g}$ menjadi $0,525 \text{ cc/g}$ untuk KA-HCl/ Fe_3O_4 . Kapasitas adsorpsi bahan komposit terhadap larutan mengandung fenol dan metilen jingga rendah tetapi untuk larutan mengandung senyawa metilen biru baik sekali. Komposit KA-HCl/ Fe_3O_4 memperlihatkan sifat penukar kation dengan karakter permukaan komposit karbon Aktif/ Fe_3O_4 dominan bermuatan negatif.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini didanai oleh DIPA 2016 Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju-BATAN dalam program penelitian dan pengembangan bahan maju smart magnetik dan oksida magnet.

DAFTARACUAN

- [1]. S. E. Abechi, C. E. Gimba, a Uzairu, and Y. a Dallatu. "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell by Chemical Activation." *Res. J. Chem. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 54-61, 2013.
- [2]. N. Arena, J. Lee, and R. Clift. "Life Cycle Assessment of Activated Carbon Production from Coconut Shells." vol. 125, pp. 1-10, 2016.
- [3]. A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, and A. Ghoreyshi. "Adsorptive Removal of CO₂ on Highly Microporous Activated Carbons Prepared from Eucalyptus Camaldulensis Wood: Effect of Chemical Activation." *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 2, pp. 579-588, 2014.
- [4]. L. Y. Teng, H.; Yeh, T.S.; Hsu. "Preparation of Activated Carbon From Bituminous Coal with Phosphoric Acid Activation." *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 9, pp. 1387-1395, 1998.
- [5]. M. Shimada, H. Hamabe, T. Iida, K. Kawarda, and T. Okayama. "The Properties of Activated Carbon Made from Waste Newsprint Paper." *J. Porous Mater.*, vol. 6, pp. 191-196, 1999.
- [6]. R. Sivashankar, A. B. Sathya, K. Vasantharaj, and V. Sivasubramanian. "Magnetic Composite an Environmental Super Adsorbent for Dye Sequestration-A Review." *Environ. Nano Technology, Monit. & Management*, vol. 1-2, pp. 36-49, 2014.
- [7]. V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, and J. M. Basset. "Magnetically Recoverable Nanocatalysts." *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 5, pp. 3036-3075, 2011.
- [8]. Y. Li, Y. Zhou, W. Nie, L. Song, and P. Chen. "Highly Efficient Methylene Blue Dyes Removal from Aqueous Systems by Chitosan Coated Magnetic Mesoporous Silica Nanoparticles." *J. Porous Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 1383-1392, 2015.
- [9]. S. Wardiyati, A. Fisli, and Ridwan. "Penyerapan Logam Ni Dalam Larutan oleh Nanokomposit Fe₃O₄-Karbon Aktif." *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 12, no. 3, pp. 224-228, 2011.
- [10]. B. Kakavandi, A. Jonidi, R. Rezaei, S. Nasseri, A. Ameri, and A. Esrafily. "Synthesis and properties of Fe₃O₄-Activated Carbon Magnetic Nanoparticles for Removal of Aniline from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies." *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 10, no. 1, p. 19, 2013.
- [11]. A. Fisli and S. Yusuf. "Sintesis Nanokomposit Magnetik Berbasis Bahan Alam untuk Adsorben Thorium." *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 11, no. 2, pp. 93-98, 2010.
- [12]. A. Fisli, S. Yusuf, Ridwan, Y. K. Krisnandi, and J. Gunlazuardi. "Preparation and Characterization of Magnetite-Silica Nano-Composite as Adsorbents for Removal of Methylene Blue Dyes from Environmental Water Samples." *Adv. Mater. Res.*, vol. 896, pp. 525-531, 2014.
- [13]. H. Jahangirian et al., "Synthesis and Characterization of Zeolite/Fe₃O₄ Nanocomposite by Green Quick Precipitation Method." *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 8, no. 4, pp. 1405-1413, 2013.
- [14]. M. Thommes et al., "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [15]. C. Jianzhong, X.; Lingzhi C.; Xiaojie F.; Lingzhi. "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Reedy Grass Leaves in a Two-Step Activation Procedure." *Int. Conf. Mater. Environ. Eng.*, no. Icmaee, pp. 99-102, 2014.
- [16]. C. Meziti and A. Boukerroui. "Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay." vol. 33, pp. 303-312, 2012.
- [17]. S. Karthikeyan and P. Sivakumar. "The Effect of Activating Agents on the Activated Carbon Prepared from *Feronia limonia* (L.) Swingle (Wood Apple) Shell." *J. Environ. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 5-12, 2012.
- [18]. J. A. Lopez, F. González, F. A. Bonilla, G. Zambrano, and M. E. Gómez. "Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Magnetic Nanofluid." *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 60-66, 2010.
- [19]. K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, and M. Thommes. "Recent Advances in the Textural Characterization of Hierarchically Structured Nanoporous Materials." *Chem. Soc. Rev.*, October, 2017.
- [20]. M. S. A. Abdel-Azim, S.M.; Aboul-Gheit, A.K.; Ahmed, S.M.; El-Desouki, D.S.; Abdel-Mottaleb. "Preparation and Application of Mesoporous Nanotitania Photocatalysts Using Different Templates and pH Media." *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, no. Article ID 687597, pp. 11, 2014.
- [21]. K. Ramakrishnan and C. Namasivayam. "Development and Characteristics of Activated Carbons From *Jatropha* Husk, an Agro Industrial Solid Waste, By Chemical Activation Methods." *J. Environ. Eng. Manag.*, vol. 19, no. 3, pp. 173-178, 2009.
- [22]. S. M. Lamine, C. Ridha, H. M. Mahfoud, C. Mouad, B. Lotfi, and A. H. Al-Dujaili. "Chemical Activation of an Activated Carbon Prepared from Coffee Residue." *Energy Procedia*, vol. 50, pp. 393-400, 2014.
- [23]. L. Dong, W. Liu, R. Jiang, and Z. Wang. "Study on the Adsorption Mechanism of Activated Carbon Removing Low Concentrations of Heavy Metals." *Desalin. Water Treat.*, vol. 3994, November, pp. 1-11, 2015.
- [24]. A. Amerkhanova, S.; Shlyapov, R.; Uali. "The

- Active Carbons Modified by Industrial Wastes in Process of Sorption Concentration of Toxic Organic Compounds and Heavy Metals Ions.” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, pp. 0-1, 2017.
- [25]. J. Treese, C. Pasel, M. Luckas, and D. BATHEN. “Chemical Surface Characterization of Activated Carbons by Adsorption Excess of Probe Molecules.” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 1144-1150, 2016.