

Pengaruh Variasi Siklus Freezing-Thawing pada Performansi Elektroda Karbon dalam Sistem Capacitive Deionization

Diani Ainun Nisa, Endarko dan Iim Fatimah
Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: endarko@physics.its.ac.id

Abstrak—Elektroda karbon dari bahan karbon aktif dengan metode freezing thawing telah berhasil disintesa dan dikarakterisasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui nilai kapasitansi dari sistem capacitive deionization (CDI) dengan variasi siklus freezing thawing. Dalam penelitian ini menggunakan variasi siklus yakni 3, 4 dan 5 siklus. Selain variasi siklus, diteliti juga perbandingan performansi elektroda karbon menggunakan karbon aktif dimodifikasi dengan HNO₃ dan tidak dimodifikasi. Karakterisasi dilakukan melalui uji Cyclic Voltammetry (CV). Dalam uji CV elektroda karbon modifikasi memiliki nilai kapasitansi (26,78 F/g) lebih besar jika dibandingkan elektroda karbon tanpa modifikasi (22,77 F/g), keduanya dalam 5 siklus freezing-thawing. Sedangkan nilai kapasitansi elektroda karbon tanpa modifikasi 4 siklus dan 3 siklus yakni 17,22 F/g dan 20,92 F/g.

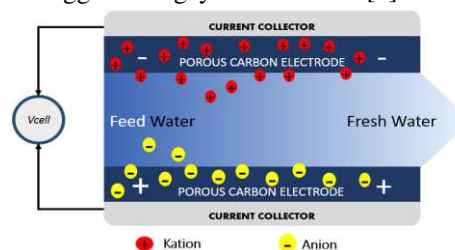
Kata Kunci—capacitive deionization, freezing-thawing, karbon aktif.

I. PENDAHULUAN

Air bersih merupakan kebutuhan utama dalam kehidupan di dunia. Kekeringan yang sering melanda beberapa wilayah Indonesia akibat musim kemarau membuat ketersediaan air bersih semakin berkurang. Pemurnian air garam dan air payau menjadi air bersih merupakan salah satu solusi yang dapat dilaksanakan untuk mengatasi keterbatasan air bersih. Beberapa tahun ini berbagai teknologi dikembangkan untuk menciptakan air garam menjadi air tawar dalam jumlah yang besar, seperti electro dialysis (ED), reverse osmosis (RO), Multi-stage flash evaporation (MSF), vapor compression distillation (VCD). Metode ini memiliki kelemahan yaitu membutuhkan energi yang besar dan biaya operasi yang tinggi [1]

Teknologi alternatif yang dapat digunakan dalam pemurnian air garam dan air payau adalah menggunakan metode Capacitive deionization (CDI). Metode CDI dikenal sebagai metode yang hemat energi karena menggunakan sumber tegangan kecil serta ramah lingkungan [2]. Studi awal tentang teknologi ini dimulai oleh Caudle et.al pada pertengahan tahun 1960-an sampai awal tahun 1970 yang menggunakan elektroda karbon berpori (serbuk karbon aktif) yang dialiri arus untuk desalinasi air. Teknologi CDI ini memanfaatkan prinsip dasar kapasitor untuk menghilangkan ion terlarut. Larutan ion mengalir melalui sepasang elektroda karbon, elektroda positif akan menarik ion negatif dan elektroda negatif akan menarik ion positif [1]. Capacitive

deionization (CDI) dapat menghapus anion yang tidak teroksidasi dan kation yang tidak direduksi oleh air dengan menggunakan gaya elektrostatis [3].



Gambar 1. Prinsip kerja CDI

Teknologi *Capacitive Deionization* (CDI) adalah salah satu metode desalinasi dengan mengalirkan air garam melalui celah antara 2 elektroda karbon. Pada prinsipnya CDI terbentuk dari dua elektroda karbon yang dialiri oleh tegangan DC dengan grafit sebagai *current collector* yang menghantarkan elektron keluar dan masuk elektroda seperti pada Gambar 2.1. Ketika tegangan diberikan pada elektroda karbon, senyawa ion seperti natrium, klorida akan tertarik dan terserap ke dalam permukaan elektroda. Ion bermuatan negatif akan tertarik ke dalam elektroda positif dan sebaliknya [4].

Karbon aktif dengan binder Poly(vinyl alkohol) (PVA) merupakan salah satu komposisi yang dipilih dalam pembuatan elektroda, karena karbon aktif memiliki daya serap yang baik dan PVA merupakan polimer hidrofilik yang dapat digunakan sebagai perekat antar karbon sehingga tidak larut dalam air [5]. Karbon aktif terdiri dari 87 – 97 % karbon dan sisanya berupa hidrogen, oksigen, sulfur dan nitrogen serta senyawa-senyawa lain yang terbentuk dari proses aktivasi dengan aktifator bahan-bahan kimia ataupun dengan pemanasan pada suhu tinggi. Hydrogel PVA dapat dibentuk dari proses cryogelation melalui beberapa siklus pembekuan dan pencairan (freezing-thawing), gel yang dibentuk dengan metode ini kuat dan tahan lama. Karbon aktif dari tempurung kelapa seperti pada Gambar 2, memiliki mikropori yang banyak, kadar abu yang rendah, kelarutan dalam air yang tinggi dan reaktivitas yang tinggi.[6]



Gambar 2. Karbon aktif dari tempurung kelapa

Proses aktivasi dapat meningkatkan daya adsorpsi karbon aktif. Pada proses aktivasi ini terjadi penghilangan hidrogen, gas-gas dan air dari permukaan karbon sehingga terjadi perubahan fisik pada permukaannya. Aktivasi ini terjadi karena terbentuknya gugus aktif akibat adanya interaksi radikal bebas pada permukaan karbon dengan atom-atom seperti oksigen dan nitrogen. Pada proses aktivasi juga terbentuk pori-pori baru karena adanya pengikisan atom karbon melalui oksidasi ataupun pemanasan. Optimasi sistem CDI adalah salah satu parameter terpenting dalam proses desalinasi air garam agar dapat meningkatkan efisiensi energi yang digunakan selama proses berlangsung. Berdasarkan penelitian [7]. Modifikasi karbon aktif menggunakan nitric acid dapat meningkatkan adsorpsi air garam dalam proses desalinasi hingga 15% dan mempercepat desorpsi.

Untuk mengetahui performa elektroda karbon diperlukan pengujian elektrokimia untuk mengetahui sifat-sifat kimia dan nilai kapasitansi serta nilai resistansi elektroda dengan menggunakan uji *Cyclic Voltametry* (CV). Teknik voltametri siklik menggunakan dua pendekatan yaitu yang pertama scan satu siklik grafik arus dan tegangan direkam, yang kedua teknik dengan banyak scan (lebih dari satu siklik) dan mendapatkan beberapa grafik yang direkam. Perubahan hasil reaksi pada elektroda dari satu siklik ke siklik yang lain digunakan untuk mempelajari kestabilan senyawa dan elektroda [8]. Adapun cara untuk menghitung spesifik kapasitansi pada beberapa scan rate dapat menggunakan rumus matematis:

$$C = \int \frac{dq}{dV} = I \int \frac{dt}{dV} = \frac{I}{v} \quad (1)$$

Dimana C merupakan nilai kapasitansi (F/g), q adalah muatan (C), V menunjukkan beda potensial (V), t adalah waktu (s), I merupakan kuat arus (A) dan v adalah laju penyapuan (v/s). Nilai kapasitansi didapatkan dengan menggunakan persamaan 2.1 dan dibagi dengan massa elektroda tercelup. Sehingga didapatkan nilai kapasitansi dengan satuan F/g [9].

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Peralatan dan Bahan

1) Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain ayakan, timbangan digital, gelas ukur, beker glass, pipet, pompa air. Pengadukan bahan dilakukan diatas hot plate menggunakan magnetic stirrer dan dicetak menggunakan metode doctor balde menggunakan spatula. Pemanasan karbon menggunakan furnace (oven vakum).

B. Bahan

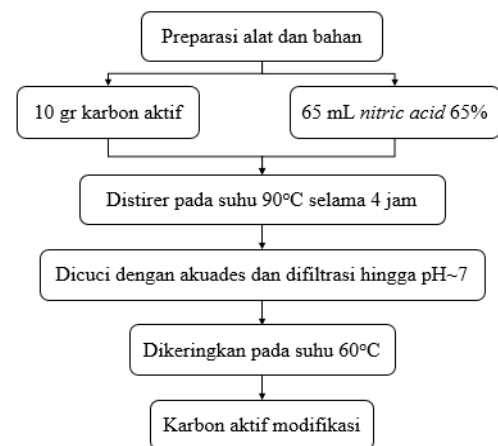
Dalam pembuatan sistem capacitive deionization komponen utamanya adalah elektroda. Material pembuatan elektroda meliputi : karbon aktif dari tempurung kelapa yang telah dimodifikasi dengan nitric acid 65%, graphit sheet (Changyi Dongfeng Materials) sebagai Current Colector, Polyvinyl Alcohol (Merk) sebagai binder, Aquadest dan garam NaCl.

C. Pembuatan Karbon Aktif

Karbon aktif pada penelitian ini menggunakan tempurung kelapa. Sebelum tahapan pembuatan elektroda, karbon aktif tempurung kelapa disaring terlebih dahulu. Selanjutnya dilakukan pemanasan selama 24 jam hingga mencapai suhu konstan 80°C dengan menggunakan *furnance*.

D. Pembuatan Karbon Aktif Modifikasi

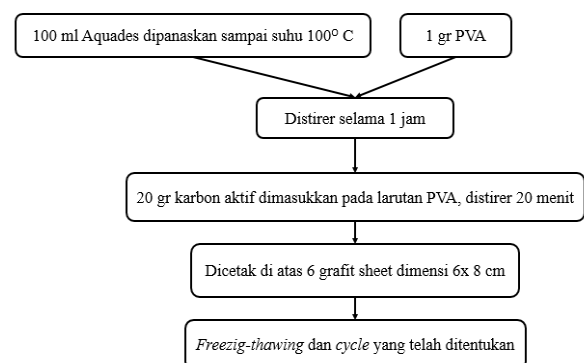
Karbon aktif modifikasi dibuat dengan material bahan dasar karbon aktif dengan penambahan larutan asam nitrit. Elektroda karbon modifikasi dibuat dengan perbandingan komposisi nitric acid dan karbon aktif yakni 13:2. Skema pembuatan karbon aktif modifikasi ditampilkan pada Gambar 3 di bawah ini.



Gambar 3. Tahapan pembuatan karbon aktif modifikasi

E. Pembuatan Elektroda Karbon

Pembuatan elektroda karbon dengan metode freezing-thawing ini menggunakan dua jenis elektroda, yakni elektroda tanpa modifikasi dan elektroda modifikasi. Bahan dasar elektroda tanpa modifikasi adalah karbon aktif dari tempurung kelapa, aquades dan *polyvinyl alcohol* (PVA). Bahan dasar elektroda modifikasi adalah karbon aktif dari tempurung kelapa, aquades dan PVA dan *nitric acid* 65%. Adapun untuk variasi karbon bukan modifikasi dan penambahan nitric acid 65% untuk variasi karbon modifikasi.



Gambar 4. Tahapan pembuatan elektroda

F. Tahapan Freezing-Thawing

Elektroda ini sudah berhasil dibuat dengan menggunakan metode *freezing-thawing* atau pembekuan-pencairan dengan variasi siklus dan karbon aktif. Sebelum melalui proses *freezing thawing* elektroda didiamkan hingga temperaturnya mencapai suhu ruang,

lalu dimasukkan dalam *freezer* dengan suhu -14°C . Proses gelasi elektroda yang telah dibuat menggunakan sistem *freezing thawing* dengan variasi siklus. Variasi siklus yang digunakan yakni 3, 4 dan 5 siklus. Masing-masing siklus menggunakan waktu 12 jam untuk *freezing* dan 6 jam untuk *thawing*. Variasi karbon aktif yang digunakan yakni karbon aktif tanpa modifikasi dan modifikasi *nitric acid*. Hasil fabrikasi elektroda karbon seperti Gambar 5 di bawah ini.



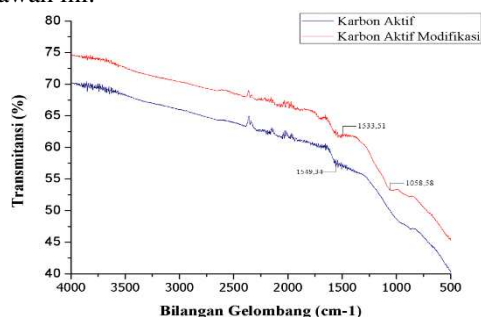
Gambar 5. Hasil fabrikasi elektroda karbon

III. ANALISIS DAN PEMBAHASAN

Kemampuan adsorpsi karbon aktif tidak hanya ditentukan oleh struktur pori tetapi juga dipengaruhi oleh sifat kimia permukaannya. Sifat kimia permukaan karbon aktif dapat secara selektif dimodifikasi dengan tujuan untuk lebih meningkatkan kapasitas adsorpsi. Hasil modifikasi karbon aktif dengan HNO_3 dapat dilihat melalui uji FTIR. Analisis elektrokimia sangat penting untuk mengevaluasi kerja sistem elektroda karbon. Salah satu teknik pengujian elektrokimia untuk menyelidiki proses elektrolisis adalah voltametri siklik.

A. Analisis Uji FTIR

Uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) pada prinsipnya menggunakan radiasi gelombang inframerah yang berada pada rentang bilangan gelombang ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) dialirkan dalam sampel uji kemudian prosentase transmisinya diukur. Hasil uji FTIR karbon aktif tanpa modifikasi dan modifikasi menggunakan asam nitrit 65% ditampilkan pada Gambar 6 di bawah ini.



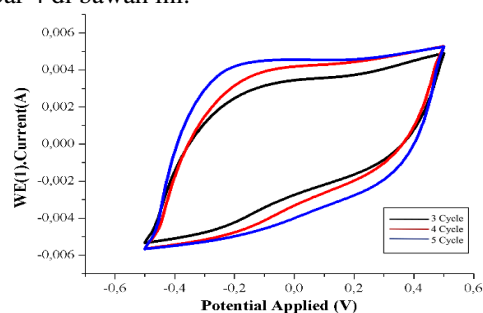
Gambar 6. Hasil uji FTIR Karbon Aktif

Pengujian FTIR bertujuan untuk mengetahui ikatan molekul (gugus unsur) yang ada pada karbon aktif. Pada karbon aktif modifikasi terjadi penambahan gugus fungsi yakni pada bilangan gelombang $1058,58 \text{ cm}^{-1}$. Bilangan gelombang ini menunjukkan adanya gugus fungsi eter (C-O). Sehingga pada karbon aktif modifikasi memiliki dua gugus fungsi yakni gugus aromatik (C=C) dan gugus fungsi eter (C-O). Penambahan gugus yang mengandung oksigen dimungkinkan dapat meningkatkan daya serapan untuk meningkatkan nilai kapasitif secara elektrokimia

(Huang et al., 2014). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Gokce dan Atas pada tahun 2014 meningkatnya gugus karboksilat dapat meningkatkan adsorpsi cairan metylen blue dan fenol karena gugus karboksilat menambah Interaksi elektrostatis pada permukaan karbon yang menentukan peran dalam proses adsorpsi.

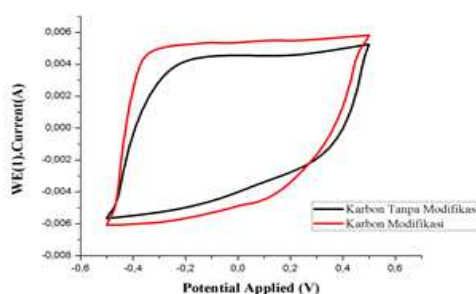
B. Analisis Uji Cyclic Voltammetry (CV)

Pengujian elektrokimia menggunakan metode voltametri siklik bertujuan untuk mengetahui nilai spesifik kapasitansi yang dimiliki elektroda. Nilai spesifik kapasitansi yang terukur menunjukkan kemampuan elektroda untuk menarik ion garam yang melalui elektroda. Pengujian elektrokimia menggunakan metode voltametri siklik bertujuan untuk mengetahui nilai spesifik kapasitansi yang dimiliki elektroda. Nilai spesifik kapasitansi yang terukur menunjukkan kemampuan elektroda untuk menarik ion garam yang melalui elektroda. Hasil uji CV untuk elektroda karbon modifikasi dan tanpa modifikasi ditampilkan pada Gambar 4 di bawah ini.



Gambar 7. Hasil uji CV elektroda karbon tanpa modifikasi variasi 3 siklus, 4 siklus dan 5 siklus.

Dari Gambar 7 terlihat bahwa elektroda karbon tanpa modifikasi variasi 5 siklus memiliki luasan grafik terbesar, selanjutnya variasi 4 siklus dan 3 siklus. Luasan grafik CV menunjukkan proses elektrokimia yang stabil, yang sangat reversibel dan perilaku kapasitif electroadsorption yang ideal. Semakin luas grafik menunjukkan kinerja elektroda karbon semakin baik. Hal ini dapat disimpulkan elektroda variasi 5 siklus memiliki nilai kapasitansi terbesar dibanding 4 siklus dan 3 siklus. Hasil uji CV juga dapat menentukan nilai kapasitansi dengan menggunakan persamaan (1). Adapun nilai kapasitansi masing-masing elektroda yakni $22,77 \text{ F/g}$ untuk elektroda tanpa modifikasi variasi 5 cycle, $20,92 \text{ F/g}$ untuk elektroda tanpa modifikasi variasi 4 cycle dan nilai spesifik kapasitansi $17,22 \text{ F/g}$ untuk elektroda tanpa modifikasi 3 siklus.



Gambar 8. Hasil Uji CV elektroda karbon modifikasi dan tanpa modifikasi dengan 5 siklus

Dari Gambar 8 terlihat bahwa elektroda karbon modifikasi memiliki luasan grafik terbesar dibanding dengan elektroda karbon tanpa modifikasi. Performansi elektroda modifikasi lebih baik dibanding elektroda tanpa modifikasi. Pada potensial 0 V, didapatkan nilai arus 0,00455 A untuk elektroda modifikasi dan 0,00535 A untuk elektroda karbon tanpa modifikasi. Dengan menggunakan persamaan 2.1, didapatkan nilai kapasitansi elektroda modifikasi yakni 26,78 F/g dan 22,77 F/g untuk elektroda tanpa modifikasi.

Pengujian elektroda dilakukan dalam 10 siklus bertujuan untuk mendapatkan nilai arus reduksi dan oksidasi ketika elektroda dalam kondisi stabil yang ditandai dengan selisih perubahan kapasitansi antara siklus disekitarnya tidak berubah jauh (Jia and Zou, 2012a). Nilai kapasitansi terbesar adalah 26,78 F/g yang dimiliki oleh elektroda modifikasi 5 siklus, hal ini dikarenakan bentuk voltamogram elektroda modifikasi 5 siklus menunjukkan selisih arus reduksi dan oksidasi lebih besar dari pada elektroda yang lain, idealnya bentuk kua voltamogram untuk elektroda berbentuk persegi panjang (Nadakatti et al., 2011), yang menunjukkan arus reduksi dan oksidasi jelas dan stabil. Semakin besar nilai kapasitansi yang dimiliki elektroda maka semakin besar kemampuan elektroda untuk mengurangi kadar garam karena ion-ion garam lebih mudah tertarik dan tertahan pada permukaan elektroda. Demikian juga dengan elektroda tanpa modifikasi lainnya, variasi 3 siklus memiliki konduktivitas paling rendah. Hal ini menunjukkan saat potensial diterapkan pada elektroda perpindahan elektron secara siklik tidak berlangsung dengan baik karena dimungkinkan pori elektroda yang terbentuk relatif kecil dan sedikit sehingga menutupi jalannya transfer electron menuju elektroda saat proses reduksi maupun oksidasi dijalankan (Tyas, 2014).

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan kesimpulan sebagai berikut :

1. Telah dihasilkan elektroda karbon tanpa modifikasi dan modifikasi menggunakan nitric acid menggunakan metode freezing-thawing dengan variasi siklus 3 siklus, 4 siklus, dan 5 siklus dan variasi waktu 12 jam *freezing* dan 6 *thawing*.
2. Pada uji CV, nilai kapasitansi pada uji CV tertinggi pertama yakni elektroda karbon modifikasi 5 siklus dengan variasi 12-6 yakni 26,78 F/g, selanjutnya elektroda karbon tanpa modifikasi 5 siklus dengan variasi 12-6 yakni 22,77F/g. Kemudian, elektroda varisi 4 siklus yaitu 20,92 F/g, dan nilai kapasitansi terkecil adalah elektroda karbon tanpa modifikasi 3 siklus yaitu 17,22 F/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Endarko, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing pertama dan Ibu Iim Fatimah, M.Si selaku dosen pembimbing kedua dan semua pihak yang terlibat dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. O. Young, "Synthetic structure of industrial plastics (Book style with paper title and editor)," in *Plastics*, 2nd ed. Vol. 3, J. Peters, Ed. New York: McGraw-Hill (1964) 15–64.
- [2] R. Broséus, J. Cigana, B. Barbeau, C. Daines-Martinez, and H. Suty, "Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation," *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 217–223, Nov. 2009.
- [3] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 74–80, Apr. 1998.
- [4] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, Aug. 2008.
- [5] Gilar S and R. yulianto, "Pembuatan Karbon Aktif Dari Arang TempurungKelapa Dengan Aktivator ZnCl₂ dan Na₂CO₃ Sebagai Adsorben Untuk Mengurangi Kadar Fenol Dalam Air Limbah," *Inst. Teknol. Sepuluh Nop.*, vol. 2, pp. 2301–9721, 2013.
- [6] C.-H. Hou, J.-F. Huang, H.-R. Lin, and B.-Y. Wang, "Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 473–479, May 2012.
- [7] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [8] W. Huang, Y. Zhang, S. Bao, R. Cruz, and S. Song, "Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes," *Desalination*, vol. 340, pp. 67–72, May 2014.
- [9] B. Jia and L. Zou, "Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionisation," *Carbon*, vol. 50, no. 6, pp. 2315–2321, May 2012.