

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **I.1. Latar Belakang**

Luasnya penggunaan bahan pewarna sintetik, salah satunya adalah *tartrazine* ( $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ ) sebagai bahan pewarna azo kuning lemon buatan. Tartrazine banyak digunakan dalam sektor industri pangan, kosmetik, tekstil. Tartrazine memiliki keunggulan dalam memperbaiki penampilan, tekstur dan warna. Pewarna buatan seperti tartrazine umumnya bersifat tahan lama, stabilitas tinggi dan memiliki kontaminan mikroorganisme rendah. Disisi lain, meningkatnya kebutuhan industri diikuti pula dengan meningkatnya penggunaan zat warna tartrazine. Efek samping dari hal tersebut adalah semakin banyak limbah yang dihasilkan yang menjadi sumber kontaminasi dan pencemaran lingkungan terutama lingkungan perairan. Kontaminasi limbah zat warna tartrazine (TZ) dapat menimbulkan warna air yang keruh, menimbulkan bau, mengganggu makhluk hidup biota air serta menimbulkan dampak negatif pada kesehatan manusia (Amin & Al-shehri, 2018; Wu et al., 2021).

Mempertimbangkan efek samping yang merugikan akibat limbah tartrazine maka harus segera diatasi, menurut Bagtash & Zolgharnein, (2022) untuk mengatasi pencemaran limbah tartrazine (TZ) dapat dilakukan dengan berbagai metode kimia dan fisika yang meliputi adsorpsi, fotokatalitik degradasi (Akbarzadeh et al., 2023), teknik koagulasi dan membran filtrasi (Gan et al., 2023), metode elektrokimia meliputi elektrokoagulasi, elektrokatalis (Slamet et al., 2022), elektro fenton (Soufi et al., 2022), metode oksidasi lanjutan atau *Advanced Oxidation Processes* (AOP) (Collivignarelli et al., 2019), metode *electrochemical advanced oxidation processes* (EAOP) (Moradi et al., 2020). Metode *electrochemical advanced oxidation processes* (EAOP) merupakan salah satu metode pengolahan air limbah yang telah banyak digunakan dengan menunjukkan efisiensi tinggi dalam menghilangkan kontaminan limbah zat warna. Efisiensi EAOP bergantung pada material elektroda, geometri elektroda dan kondisi reaksi (elektrolit, pH, voltase, konsentrasi). Material elektroda merupakan

faktor yang paling berpengaruh dalam mengoksidasi polutan limbah. Elektroda yang digunakan harus memiliki kriteria stabil secara fisika dan kimia atau disebut dengan DSA (*dimensionally Stable Anoda*), memiliki sifat konduktor yang baik, bersifat elektroaktif atau mudah mengalami reaksi oksidasi, memiliki beda potensial yang lebar serta memiliki luas permukaan yang besar (Paquini et al., 2023; Mukimin et al., 2015; Rong et al., 2022).

Material elektroda yang menarik perhatian dan banyak dikembangkan adalah material elektroda berbasis karbon, karena karbon mempunyai banyak geometri yang meliputi *diamond*, *fullerence*, *carbon nanotube*, *graphene*, *amorphous carbon* (*activated carbon*), *graphite*. Geometri struktur karbon yang beragam menjadi kelebihan utama elektroda berbasis karbon dalam berbagai bidang seperti *electrochemical*, *batteries*, *supercapacitors*, *fuel cells* (Goldfarb et al., 2017). Diantara geometri tersebut, grafit menjadi salah satu alotrop karbon yang banyak diminati karena paling stabil secara termodinamika dalam kondisi standar serta telah menarik perhatian karena sifat fisikokimia yang sangat baik termasuk elektrokimia, konduksi listrik dan termal, serta stabilitas kimia dan termostabilitas (Liang et al., 2021). Menurut Kamal et al., (2020) grafit adalah bentuk lain dari karbon kristal selain *diamond* dan *fullerence*, yang bersifat anisotropik, konduktor listrik dan panas yang baik di dalam lapisan (karena ikatan logam dalam bidang) dan konduktor listrik dan panas yang buruk ke lapisan (karena lemahnya gaya *van der Waals* antara lapisan). Memiliki sifat logam dan nonlogam menjadikan grafit sebagai material yang menarik digunakan sebagai elektroda elektrokimia karena memiliki konduktor yang baik.

Grafit dapat diperoleh dari mineral alami yang secara alami terbentuk pada batuan metamorf. Grafit diperoleh dengan pemisahan grafit alam yang memerlukan prosedur multistep yang rumit dan tidak efisien. Permintaannya yang besar dan cadangan sumber daya alam yang terbatas, dengan demikian grafit sintesis menjadi pilihan yang sesuai untuk memenuhi kebutuhan permintaan. Aspek kunci dari produksi grafit sintesis adalah penggunaan bahan dengan kandungan karbon yang tinggi sebagai bahan baku. Sejumlah peneliti telah menyelidiki bahwa limbah biomassa telah diidentifikasi sebagai prekursor yang memiliki kandungan karbon tinggi sehingga

potensial dalam berbagai sintesis material karbon seperti halnya grafit (Hoekstra et al., 2015). Mengingat biomassa merupakan sumber daya yang tersedia secara luas, terbarukan serta mudah didapatkan, salah satu bahan biomassa yang menarik banyak perhatian adalah tempurung kelapa sebagai limbah hasil perkebunan yang tersedia dalam jumlah besar. Menurut (Agunsoye et al., 2014) kandungan karbon pada tempurung kelapa mencapai 53,88 % dan 71,53% Sujiono *et al.*, (2020), yang mana kandungan karbon dari tempurung kelapa memiliki kelebihan memiliki struktur mesopori, padat, keras dan elektrik konduktivitas cukup baik (Keppetipola et al., 2021). Pada umumnya tempurung kelapa hanya dimanfaatkan sebagai arang dan karbon aktif dengan struktur amorf yang membatasi aplikasinya dan nilai ekonomi yang rendah. Oleh karena itu, saat ini pengolahan dan rekayasa lebih lanjut hingga ke tingkat kerangka molekulernya mendapat perhatian besar karena dapat memperluas penerapannya sekaligus meningkatkan nilai ekonomis, seperti halnya mengubah struktur amorf tempurung kelapa menjadi kerangka karbon grafit kristalin. Menurut Peng et al., (2017) transformasi alotrop karbon yang berasal dari biomassa umumnya memiliki kandungan karbon amorf, dan secara tradisional karbon amorf tidak dapat di grafitkan. Hal tersebut sulit dilakukan karena proses grafitisasi secara langsung dikenal sebagai suatu proses yang boros energi dan efisiensi biaya yang tinggi, karena bergantung pada temperature yang lebih tinggi dari 3300K (Thapaliya et al., 2021).

Penelitian ini memberikan alternatif metode grafitisasi dengan katalis yaitu metode pembentukan grafit dari karbon amorf menjadi kristalin dengan temperature yang lebih rendah, karena adanya bantuan prekursor katalis. Penelitian sebelumnya telah membuktikan bahwa grafitisasi dengan katalis logam dapat menurunkan suhu grafitisasi, meningkatkan derajat grafitisasi dan meningkatkan ukuran domain grafit. Dengan demikian, grafitisasi dengan katalis logam telah dilakukan seperti pada logam transisi seperti Mg, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn dan senyawanya garamnya (Thapaliya et al., 2021; Khoshk Rish et al., 2021; Kamal et al., 2020). Menurut Hoekstra et al., (2015) diantara jenis katalis logam tersebut, logam Fe menunjukkan kemampuan yang paling efektif menghasilkan struktur grafit dengan temperature rendah  $\sim 1000^\circ\text{C}$  karena dalam hasil akhirnya menunjukkan karbida logam (metastabil) yang memainkan peran

penting dalam grafitisasi katalitik. Moseley et al., (2018) menunjukkan bahwa keberadaan konsentrasi besi yang signifikan menginvestasikan grafit dengan tingkat evolusi hidrogen yang tinggi, hal ini sangat bermanfaat bagi struktur grafit yang dihasilkan sebagai material elektroda.

Oleh karena itu, penelitian ini memilih besi sebagai katalis untuk grafitisasi, dengan memodifikasi dalam bentuk senyawa garam besi. Modifikasi tersebut dilakukan karena garam besi lebih mudah didapatkan dibandingkan logam besi, sehingga alternatif transformasi karbon amorf menjadi grafit dapat dilakukan lebih sederhana, hemat biaya dengan konsumsi energi lebih rendah (Hunter et al., 2022) (Hoekstra et al., 2015). Besi klorida ( $\text{FeCl}_3$ ) digolongkan sebagai katalis asam untuk memulai polimerisasi dan saat reaksi berlangsung jaringan struktur akan menjadi lebih hidrofobik yang menyebabkan dekomposisi karbon dan pembentukan struktur makropori serta makroporositas dipertahankan dalam produk domain grafit setelah pemanasan dengan temperature rendah dibawah  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (Hunter et al., 2022). Oleh sebab itu,  $\text{FeCl}_3$  banyak ditawarkan sebagai katalis grafitisasi, seperti yang telah dilakukan Sun et al., (2013) yang melaporkan pembentukan grafit tempurung kelapa dengan katalis  $\text{FeCl}_3$  dilakukan pada temperature  $900^\circ\text{C}$  menghasilkan mikrostruktur grafit. Liu et al., (2014) serbuk kayu di grafitisasi dengan katalis  $\text{FeCl}_3$  pada temperature  $600, 700$ , dan  $800^\circ\text{C}$  menghasilkan mesopori grafit. Sejumlah bidang grafit yang terbentuk memungkinkan grafit memiliki luas permukaan besar, struktur multipori, porositas tinggi, aromatisasi tinggi dan jarak antar lapisan lebih besar (*d-spacing*) yang dapat memenuhi persyaratan perangkat elektronik seperti elektroda (Thapaliya et al., 2021); Zhang et al., 2021).

Berbagai aplikasi mikrostruktur grafit dari biomassa, seperti Keppetipola et al., (2021) grafit dari karbon aktif tempurung kelapa untuk superkapasitor, grafit dari limbah grafit untuk elektroda pada baterai litium (Yu et al., 2021), grafit-like-karbon aktif untuk material anoda pada baterai (Kim et al., 2016), elektroda grafit berbasis biochar batang tebu untuk degradasi elektrokimia dari 4-chlorophenol pada limbah perairan (Xie et al., 2020), grafit berpori dari tempurung kelapa untuk elektroda katoda pada *bioelectrosynthesis cell* (Mukimin et al., 2019a). Elektroda grafit sebagai anoda

dan katoda pada elektrodegradasi EAOP zat warna black 22 (Larissa et al., 2024), elektroda grafit untuk pengolahan air limbah dengan *electrooxidation* (EO) (Yildirim et al., 2023). Meskipun grafit biomassa telah menunjukkan aplikasi potensialnya terutama sebagai bahan elektroda yang *low cost*, ramah lingkungan, struktur grafit yang diperoleh tentu memiliki beberapa kelemahan adanya bahan pengotor lainnya akibat proses sintesis yang menyebabkan grafit biomassa memiliki konduktivitas campuran (Glebova et al., 2018). Disisi lain, terdapat keterbatasan pada mikrostruktur grafit yang diperoleh dari karbon amorf menunjukkan struktur berpori yang berbeda sehingga tidak selalu berkontribusi baik terhadap kapasitansi tinggi sehingga konduktivitasnya rendah (Samantaray et al., 2020; Huynh et al., 2020).

Pendekatan yang komprehensif untuk mencapai efisiensi konduktivitas yang tinggi terus dilakukan, salah satunya dengan pengembangan material komposit. Improvisasi performa dan sifat grafit tempurung kelapa dengan bahan polimer dikenal sebagai material komposit yang berkekuatan tinggi dan ringan dengan sifat listrik yang baik (Mokhena et al., 2018). Polimer polianilin (PANI) adalah salah satu bahan polimer konduktif dengan sifat konduktivitas yang baik dengan kelebihanannya dalam efektivitas biaya, sintesis yang mudah, ramah lingkungan, konduktivitas listrik baik, kapasitansi tinggi dan resistensi rendah (Park et al., 2020; Huang et al., 2018). Oleh sebab itu, saat ini banyak dilakukan eksplorasi PANI sebagai platform untuk membangun beberapa komposit inovatif untuk meningkatkan sifat atau kinerja seperti konduktivitas listrik, kemampuan penginderaan, kapasitas penyimpanan muatan, kapasitas adsorpsi yang lebih baik, stabilitas kimia dan termal, kemampuan regenerasi yang baik, selektivitas terhadap logam berat. Komposit PANI meliputi, komposit dengan *graphene* Pawar et al., (2024); Ajeel & Kareem, (2019), nanostruktur karbon seperti karbon aktif dan grafit Mahato et al., (2023); Atiqah et al., (2018); (Peyravi, 2017), oksida anorganik (Manna & Srivastava, 2021); selulosa (Vaghela et al., 2014), dll.

Akhirnya, pada penelitian ini dilakukan pengembangan komposit PANI dengan karbon grafit dari tempurung kelapa sebagai upaya meningkatkan sifat dan kinerjanya terutama stabilitas konduktivitas yang berguna untuk elektroda elektrodegradasi. Di sini, metode polimerisasi *in situ* sederhana digunakan untuk mengembangkan komposit

karbon grafit/PANI yang memungkinkan kedua komponen memiliki interaksi  $\pi$ - $\pi$ , ikatan hydrogen, dan gaya elektrostatis yang bermanfaat dalam aplikasi elektroda terutama untuk peningkatan konduktivitas (Goswami et al., 2023). Namun, sebagian besar komposit PANI dengan grafit banyak digunakan dalam aplikasi superkapasitor Pawar et al., (2024); Okhay & Tkach, (2022) dan aplikasi sensor Rahaman et al., (2019). Sementara pada penelitian ini berfokus pada aplikasi penghilangan kontaminan polutan dalam perairan seperti polutan zat warna. Beberapa komposit karbon-grafit/PANI yang berfokus pada aplikasi pengolahan polutan organik sebagai berikut, *exfoliated graphite*/PANI sebagai adsorben penghilangan warna kromium Tshemese & Mhike, (2020), adsorben PANI/karbon aktif (kulit pisang, jeruk, delima) untuk penghilangan limbah Pb(II) dalam air Mohammad et al., (2019), komposit RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI untuk perisai polusi elektromagnetik (Manna & Srivastava, 2021), elektroda RGO/PANI untuk dekolonisasi zat warna pada sistem bio-elektrokimia (Chen et al., 2023), elektroda serat nano karbon N-doping yang berasal dari polianilin untuk degradasi elektro-Fenton bebas logam pada kontaminan organik (Haider et al., 2019). Komposit PANI/RGO penghilangan warna *methyl orange*, *rhodamine B*, *malachite green*, *congo red* (Mitra et al., 2019).

Berdasarkan uraian latar belakang di atas, maka pada penelitian ini dilakukan fabrikasi elektroda karbon dari limbah tempurung kelapa yang meliputi arang tempurung kelapa, karbon aktif tempurung kelapa, dan grafit tempurung kelapa yang disintesis dengan metode katalis grafitisasi yang mana metode tersebut masih jarang dilakukan, serta fabrikasi elektroda komposit grafit tempurung kelapa/PANI. Elektroda karbon tersintesis kemudian diaplikasikan sebagai anoda dalam sel EAOP untuk mengoksidasi polutan berair seperti polutan zat warna tartrazine yang masih jarang dilakukan.

## **I.2. Rumusan Masalah**

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik material grafit tempurung kelapa (CSGAC) yang di sintesis menggunakan metode termal melalui grafitisasi katalitik?
2. Bagaimana karakteristik material komposit grafit tempurung kelapa/polianilin (CSGAC/PANI)?
3. Bagaimana kinerja elektroda komposit grafit tempurung kelapa/PANI dalam mendegradasi zat warna tartrazine?

## **I.3. Tujuan Penelitian**

Tujuan penelitian ini adalah fabrikasi elektroda berbasis komposit grafit tempurung kelapa/PANI serta aplikasinya dalam elektrodegradasi polutan zat warna, khususnya tartrazine.

## **I.4. Manfaat Penelitian**

Meningkatkan nilai ekonomis dan kemanfaatan arang tempurung kelapa.

## **I.5. Keaslian Penelitian**

Keaslian penelitian ini terdapat pada cara atau metode sintesis grafit tempurung kelapa dalam aplikasinya sebagai elektroda di sel EAOP yang dapat diterapkan untuk mendegradasi polutan dalam air seperti zat warna tartrazine. Tabel I.1 menunjukkan rangkuman penelitian yang telah dilakukan terkait fabrikasi elektroda grafit tempurung kelapa dan kompositnya dengan PANI serta aplikasinya.

Tabel I. 1. Rangkuman penelitian terdahulu terkait elektroda grafit/PANI

| Material                               | Sumber grafit; metode sintesis                                                            | Aplikasi                                                     |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Grafit (Taylor et al., 2014)           | -                                                                                         | <i>Electrode electrooxidation treatment textile industry</i> |
| Grafit berpori (Mukimin et al., 2019a) | Tempurung kelapa                                                                          | <i>Electrode (cathode) in bioelectrosynthesis</i>            |
| Grafit/PANI (Chen et al., 2022)        | <i>Commercial graphite; electropolymerization</i>                                         | <i>superkapasitor</i>                                        |
| Grafit/ PANI (Tshemese & Mhike, 2020)  | <i>Exfoliated commercial graphite; in situ polymerization</i>                             | <i>Removal of Chromium (VI)</i>                              |
| Grafit/ PANI (Rahaman et al., 2019)    | -                                                                                         | <i>Electrode sensor for detection of bisphenol A</i>         |
| Grafit tempurung kelapa/ PANI          | - Arang tempurung kelapa<br>-Katalis grafitisasi $\text{FeCl}_3$<br>-Polimerisasi in situ | Elektrodegradasi zat warna tartrazine                        |