

Gelatin

Pemanfaatannya Sebagai
Surfaktan Alami Nano-Karbon



MESOPORI, MINIATUR
KETERATURAN KEHIDUPAN



Buku ini merupakan representasi riset material selama 10 tahun terakhir. Buku ini memuat materi pokok tentang latar belakang material mesopore dan pemanfaatan gelatin sebagai surfaktan alam dalam desain nanokarbon. Tujuan penulisan buku ini adalah untuk memberikan informasi-informasi terkait struktur gelatin dalam membentuk nanokarbon dan karakter khususnya dalam skala atomik dan makroskopik. Hasil penhujian berbasis saintifik memaparkan seluk beluk gelatin dalam pembentukan material karbon mesopori berbasis teori dan riset sehingga ditargetkan pembaca akan mudah mendapatkan ilustrasi secara teoritik dalam praktik sehari-hari. Tujuan terakhir penulisan buku ini adalah memberikan manfaat yang luas untuk terutama dalam meningkatkan kreativitas anak bangsa dalam pembuatan serta pemanfaatan material sintetik maupun alami sehingga ke depan Indonesia dapat menempati posisi tawar yang tinggi.

PROFIL PENULIS



Penulis mulai mempelajari kimia di Univeristas Airlangga ditahun 2000 ketika menempuh Pendidikan Strata-1. Kemudian Penulis melanjutkan pendidikan Pasca Sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember hingga tahun 2009. Penulis kemudian bergabung dengan Pusat Studi Energi Alternatif UMS hingga tahun 2011 lalu melanjutkan pendidikan S3 ditahun 2012 hingga meraih gelar Doktor di Univrsitas Gadjah Mada di tahun 2015. Setelah menamatkan pendidikan doktornya, penulis menjadi dosen anorganik di

Prodi Pendidikan Kimia FKIP UNS dan menggeluti penelitian material yang berfokus pada material berbasis karbon, silika dan logam transisi untuk mendapatkan pendekatan baru dalam sintesis nanomaterial melalui metode ramah lingkungan. Penelitian kolaborasi banyak dilakukan penulis untuk mendapatkan variasi ide, cara pandang, semangat dan kerjasama produktif dalam dunia riset terutama dengan Universitas Gadjah Mada, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Burunei Darussalam University, Institut Teknologi Bandung dan Universitas Brawijaya.



www.amertamedia.co.id
mediaamerta@gmail.com
amertamedia
Penerbit Buku



Gelatin

Pemanfaatannya Sebagai
Surfaktan Alami Nano-Karbon



MESOPORI, MINIATUR KETERATURAN KEHIDUPAN

MARIA ULFA

Gelatin Pemanfaatannya Sebagai Surfaktan Alami Nano-Karbon



GELATIN; Pemanfaatannya Sebagai Surfaktan Alami Nano-Karbon



**Sanksi Pelanggaran Pasal 113
Undang-undang No. 28 Tahun 2014 Tentang Hak Cipta**

1. **Setiap Orang** yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).
3. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf a, huruf b, huruf e, dan/atau huruf g untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 4 (empat) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp1.000.000.000,00 (satu miliar rupiah).
4. Setiap Orang yang memenuhi unsur sebagaimana dimaksud pada ayat (3) yang dilakukan dalam bentuk pembajakan, dipidana dengan pidana penjara paling lama 10 (sepuluh) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp4.000.000.000,00 (empat miliar rupiah).

GELATIN; Pemanfaatannya Sebagai Surfaktan Alami Nano-Karbon

Maria Ulfa



GELATIN; Pemanfaatannya Sebagai Surfaktan Alami Nano-Karbon

**Diterbitkan pertama kali oleh Penerbit Amerta Media
Hak cipta dilindungi oleh undang-undang *All Rights Reserved*
Hak penerbitan pada Penerbit Amerta Media
Dilarang mengutip atau memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini
tanpa seizin tertulis dari Penerbit**

**Anggota IKAPI
No 192JTE/2020**

Cetakan Pertama: Oktober 2023

15,5 cm x 23 cm

ISBN: 978-623-419-491-3

Penulis:

Maria Ulfa

Editor:

Alfiatin

Desain Cover:

Dwi Prasetyo

Tata Letak:

Ladifa Nanda

Diterbitkan Oleh:

Penerbit Amerta Media

NIB. 0220002381476

Jl. Raya Sidakangen, RT 001 RW 003, Kel, Kebanggan, Kec. Sumbang,
Purwokerto, Banyumas 53183, Jawa Tengah. Telp. 081-356-3333-24

Email: mediaamerta@gmail.com

Website: amertamedia.co.id

Whatsapp : 081-356-3333-24

Prakata

Alhamdulillah, segala puji penulis haturkan ke hadirat Allah SWT atas segala anugerah, kemudahan dan kekuatan hingga penulis dapat menyelesaikan karya sederhana ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada keluarga terutama Ibunda, suami, anak-anak yang baik, Imad Aqil, Imada Aqila dan Imada Taqiya atas segala pengertian, doa, canda tawa dan kelucuan-kelucuan yang mejadi kesejukan tersendiri. Terima kasih juga penulis ucapkan kepada semua pihak yang telah membantu dan mendukung sehingga karya sederhana ini dapat berada di tangan pembaca semua.

Buku ini merupakan representasi riset penulis berbasis material selama 10 tahun terakhir. Buku ini memuat materi pokok tentang latar belakang material mesopore dan pemanfaatan gelatin sebagai surfaktan alam dalam desain nanokarbon. Tujuan penulisan buku ini adalah untuk memberikan informasi-informasi terkait struktur gelatin dalam membentuk nanokarbon dan karakter khasnya dalam skala atomik dan makroskopik. Tujuan kedua penulisan buku ini adalah memaparkan seluk beluk gelatin dalam pembentukan material karbon mesopori berbasis teori dan riset sehingga ditargetkan pembaca akan mudah mendapatkan ilustrasi secara teoritik dalam praktik sehari-hari.

Akhir kata, semoga buku ini dapat memberikan manfaat yang luas terutama dalam meningkatkan kreativitas anak bangsa dalam pembuatan serta pemanfaatan material sintetik maupun alami sehingga ke depan Indonesia dapat menempati posisi tawar yang tinggi.

Penulis

Daftar Isi

| | |
|---|----|
| PRAKATA..... | v |
| DAFTAR ISI..... | vi |
| | |
| BAB I PENDAHULUAN..... | 1 |
| | |
| BAB II SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON MESOPORI..... | 7 |
| A. Sintesis Karbon Mesopori..... | 7 |
| B. Karakterisasi Karbon Mesopori..... | 13 |
| | |
| BAB III FAKTOR-FAKTOR YANG MEMENGARUHI KARAKTER KARBON MESOPORI..... | 25 |
| A. Jenis Prekursor Karbon..... | 25 |
| B. Jumlah Prekursor Karbon..... | 28 |
| C. Jumlah Asam..... | 29 |
| D. Impregnasi Prekursor Karbon..... | 29 |
| E. Kondisi Pelepasan Silika..... | 30 |
| | |
| BAB IV GELATIN..... | 33 |
| A. Ekstraksi Gelatin..... | 33 |
| B. Faktor-Faktor Yang Berpengaruh Dalam Ekstraksi Gelatin..... | 39 |
| C. Karakterisasi Fisik dan Kimia Gelatin..... | 43 |
| D. Gelatin Sebagai Prekursor Karbon..... | 50 |
| E. Interaksi Antara Cetakan Dan Prekursor Karbon..... | 52 |
| | |
| BAB V ADSORPSI DIBENZOTIOFEN..... | 55 |
| A. Kinetika Adsorpsi DBT..... | 55 |
| B. Faktor-Faktor Yang Memengaruhi Kapasitas Adsorpsi DBT..... | 58 |
| | |
| BAB VI EKSTRAKSI GELATIN DARI TULANG SAPI..... | 61 |
| A. Pengaruh Temperatur Ekstraksi..... | 61 |
| B. Pengaruh Konsentrasi Asam..... | 77 |
| C. Pengaruh Waktu Ekstraksi..... | 81 |

| | |
|---|-----|
| BAB VII KARBON MESOPORI DARI GELATIN | 87 |
| BAB VIII FAKTOR-FAKTOR YANG MEMENGARUHI PERFORMA POROSITAS KARBON MESOPORI | 111 |
| A. Pengaruh Jumlah Gelatin..... | 111 |
| B. Pengaruh Impregnasi..... | 119 |
| C. Pengaruh Rasio Asam/Gelatin..... | 128 |
| D. Pengaruh Pelepasan Silika..... | 135 |
| E. Pengaruh Konsentrasi HF | 149 |
| BAB IX KINETIKA ADSORPSI DBT PADA KARBON MESOPORI | 161 |
| A. Model Reaksi Ireversibel Orde Satu Semu (<i>Pseudo First Order</i>). | 164 |
| B. Model Orde Dua Semu (<i>Pseudo Second Order</i>)..... | 165 |
| C. Model Reaksi Reversibel Orde Satu Semu..... | 167 |
| D. Model Reaksi Reversibel Orde Dua Semu..... | 168 |
| BAB X POROSITAS DAN KIMIA PERMUKAAN KARBON MESOPORI DALAM ADSORPSI DBT | 171 |
| BAB XI REGENERASI ADSORBEN..... | 177 |
| BAB XII PENUTUP..... | 181 |
| DAFTAR PUSTAKA | 183 |
| TENTANG PENULIS..... | 209 |

Hampir semua negara di seluruh dunia menerapkan pengurangan kandungan sulfur dalam minyak bumi, proses yang dikenal sebagai desulfurisasi, karena dampak negatif oksida sulfur terhadap lingkungan. Metode yang lebih disukai untuk mengurangi senyawa sulfur adalah melalui adsorpsi daripada katalisis, karena adsorpsi tidak memerlukan hidrogen dan konsumsi energi yang tinggi (Kim et al., 2006; Muzic et al., 2009). Adsorben dengan pori besar lebih diutamakan daripada yang berpori kecil karena lebih efisien dalam menyerap molekul sulfur yang cenderung memiliki ukuran besar secara rata-rata (Ahmaruzzaman, 2010; Seredych et al., 2007).

Salah satu jenis adsorben berpori besar yang termasuk dalam kelompok nanomaterial adalah karbon mesopori. Karbon mesopori dianggap sebagai pilihan yang efektif dalam mengadsorpsi senyawa sulfur karena memiliki pori dengan rentang ukuran antara 2 hingga 10 nm, yang berfungsi sebagai akses masuk bagi molekul besar (Nejad et al., 2013). Selain itu, karbon mesopori memiliki struktur pori yang teratur, luas permukaan yang tinggi, serta stabilitas termal dan ketahanan yang tidak biasa (Ryoo et al., 1999; Darmstath et al., 2002). Saat proses sintesis, ukuran pori dan luas permukaan karbon mesopori dapat diatur sesuai kebutuhan. Beberapa penelitian telah melaporkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dari karbon mesopori terhadap senyawa sulfur (Bu et al., 2011; Gangwal, 2011; Nejad et al., 2013).

Kyotani et al. (1997) pertama kali melakukan sintesis karbon mesopori dengan menggunakan teknik cetakan lunak (soft templating). Namun, pada penelitian tersebut, struktur pori karbon mesopori belum berhasil dihasilkan dengan keteraturan yang baik. Pada tahun 1999, Ryoo et al. berhasil menghasilkan karbon mesopori dengan struktur pori yang teratur. Penelitian tersebut menggunakan

metode cetakan padat (hard templating technique), di mana sukrosa diinfiltrasi ke dalam MCM-48 sebagai cetakan, kemudian dilakukan karbonisasi dan pelepasan silika. Inovasi ini membawa perkembangan signifikan dalam sintesis karbon mesopori (Ryoo et al., 1999).

Awalnya, sukrosa digunakan sebagai prekursor dalam sintesis karbon mesopori (Ryoo et al., 1999). Namun, setelahnya, banyak prekursor lain yang juga digunakan, seperti furfural alkohol (Lu et al., 2004), garam litium dari asam aromatik (Kamegawa et al., 2005), resin, poliakrilonitril, pitch karbon (Zhi-hong et al., 2010), dihidroksinaftalen (Vigón et al., 2012), pati, gum arab, surfaktan P-123, dan F-127 (Enterría et al., 2013), serta gliserol (Ignat et al., 2010).

Salah satu prekursor yang menunjukkan potensi adalah gelatin. Hal ini didasarkan pada penelitian Kirk dan Otmer (1982) yang menunjukkan bahwa gelatin memiliki kandungan karbon sebesar 50% dan nitrogen sebesar 17%. Kandungan karbon yang tinggi dalam gelatin menunjukkan kemungkinan untuk diubah menjadi karbon. Nelson dan Cox (2010) juga mencatat bahwa nitrogen dalam gelatin mengandung gugus amina yang dapat bereaksi dengan zat organik dan anorganik melalui ikatan fisik dan kimia. Hsu et al. (2007) membuktikan hal ini dalam penelitiannya dengan menggunakan gelatin dan natrium silikat untuk sintesis karbon mesopori, diikuti oleh proses pirolisis dan pelepasan silika. Interaksi kuat antara gugus amina (-NH₂) dalam gelatin dengan spesi silikat terbukti membentuk dinding pori karbon melalui ikatan hidrogen. Meskipun hasil sintesis menunjukkan cacat struktur ketika dilihat dengan TEM (transmission electron microscopy), Hsu et al. (2007) berharap interaksi tersebut dapat memberikan stabilitas pada kerangka karbon. Penelitian Hsu et al. (2007) menjadi dasar konsep dalam penelitian ini untuk mensintesis karbon mesopori dari gelatin menggunakan teknik yang berbeda untuk mendapatkan produk karbon dengan keteraturan yang tinggi.

Karakteristik karbon dengan porositas dan keteraturan tinggi dapat dicapai melalui dua pendekatan, yaitu mengendalikan karakteristik gelatin dan mengendalikan kondisi sintesis. Pengendalian karakteristik gelatin dilakukan dengan tujuan memperoleh gelatin yang memiliki kandungan karbon dan nitrogen tinggi serta berat molekul yang rendah. Pendekatan ini berdasarkan pada pandangan Bereta (2009) bahwa semua molekul organik yang memiliki kandungan karbon serta gugus aktif yang mampu

berinteraksi dengan cetakan layak dijadikan prekursor karbon. Berat molekul yang lebih rendah diinginkan karena memudahkan penetrasi prekursor ke dalam cetakan (Ryoo et al., 1999).

Gelatin diperoleh melalui ekstraksi dari tulang sapi, dipilih karena ketersediaan tulang sapi yang melimpah dengan kandungan karbon dan nitrogen yang tinggi (Kirk dan Otmer, 1982). Proses ekstraksi dilakukan menggunakan metode asam-basa, sejalan dengan pandangan Muyonga et al. (2009) yang mengungkapkan bahwa metode asam-basa lebih unggul dibandingkan metode tunggal karena ekstraksi terjadi secara serentak dan menyeluruh. Metode asam-basa mampu menghasilkan gelatin berkualitas lebih tinggi daripada metode tunggal. Kontrol terhadap waktu, temperatur, dan konsentrasi asam selama proses ekstraksi memungkinkan mencapai sifat fisik dan kimia gelatin dengan spesifikasi tertentu (Koloideszka et al., 2009). Oleh karena itu, dalam penelitian ini, variasi pada ketiga faktor tersebut akan diterapkan dalam ekstraksi gelatin guna memperoleh karakteristik yang sesuai sebagai prekursor karbon.

Karakteristik gelatin dapat diamati melalui sifat fisik dan kimia (Gu et al., 2007; Muyonga et al., 2009). Sifat fisik dan kimia yang dianalisis meliputi: keberadaan gugus amida sebagai kerangka utama, kandungan karbon dan nitrogen, struktur mikro, serta berat molekul. Analisis gugus fungsi, analisis unsur, dan analisis berat molekul akan dilakukan menggunakan teknik spektrofotometer Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy-energy dispersive analysis of X-rays (SEM EDAX), dan elektroforesis.

Dengan mengendalikan karakter gelatin dan kondisi sintesis, diharapkan bahwa karakteristik karbon mesopori yang dihasilkan akan memenuhi standar porositas dan keteraturan yang diinginkan.

Pendekatan berikutnya melibatkan pengendalian kondisi sintesis dalam pembentukan karbon mesopori. Gelatin yang telah diekstraksi pada kondisi optimal akan dijadikan prekursor dalam sintesis karbon mesopori. Sebagai cetakan padat, digunakan silika mesopori SBA-15 yang memiliki ukuran sekitar 8-9 nm. Keputusan ini didasarkan pada stabilitas yang dimiliki oleh SBA-15 karena keberadaan pilar mikropori di antara pipa-pipa mesopori. Proses sintesis mencakup beberapa tahap, yaitu infiltrasi, dehidrasi, karbonisasi, dan pelepasan cetakan. Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi proses sintesis karbon mesopori, seperti jenis prekursor karbon, jumlah prekursor karbon, jenis cetakan, jumlah

asam, metode impregnasi, dan langkah pelepasan cetakan (Ryoo et al., 1999; Joo et al., 2000; Vinu et al., 2007). Dalam upaya mencapai struktur dan tekstur yang optimal pada karbon mesopori, dilakukan variasi pada faktor-faktor tersebut.

Karakteristik dari karbon mesopori yang terbentuk akan dievaluasi melalui teknik karakterisasi, termasuk Small angle X-ray diffraction (SAXRD), small angle X-ray scattering (SAXS), N₂ adsorption-desorption isotherms, dan transmission electron microscopy (TEM). Selain itu, proses sintesis juga akan diamati dengan menganalisis keadaan awal dan akhir bahan dalam bentuk prekursor, komposit antara bahan, dan produk akhir melalui differential scanning calorimetry-thermal gravimetric analysis (DSC-TGA), spektrofotometer Fourier transform infrared (FTIR), dan scanning electron microscopy-energy dispersive analysis of X-rays (SEM EDAX).

Molekul dibenzotiofen (DBT) digunakan sebagai molekul model organosulfur. Pilihan ini didasarkan pada ukuran dimensi molekul DBT yang sekitar 1,1 nm (Mossner et al., 1999), menjadikannya cocok sebagai molekul model yang dapat diadsorpsi oleh material mesopori. Kuantitas DBT yang teradsorpsi oleh adsorben akan dinilai menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Gelatin dipilih sebagai prekursor karbon karena memiliki kandungan karbon yang tinggi. Selain itu, gelatin juga memiliki gugus amina yang dapat digunakan sebagai gugus aktif dalam pembentukan struktur karbon mesopori. Pendekatan ini berbeda dengan penelitian sebelumnya yang umumnya menggunakan prekursor karbon dengan gugus -OH sebagai gugus aktif. Penelitian oleh Hsu et al. (2007) telah menggunakan gelatin sebagai prekursor karbon untuk sintesis karbon mesopori dengan mereaksikan gelatin dan natrium silikat, kemudian mengikuti proses pirolisis dan pelepasan silika. Namun, hasil dari penelitian ini menunjukkan morfologi kerangka karbon yang tidak teratur karena kerusakan misel sebagai pencetak pori selama sintesis. Penelitian tersebut menjadi inspirasi untuk memperbaiki kinerja struktural dan porositas karbon mesopori melalui sintesis gelatin menggunakan teknik cetakan padat.

Gelatin yang digunakan dalam sintesis karbon mesopori dihasilkan melalui proses ekstraksi. Berbagai penelitian telah dilakukan dalam ekstraksi gelatin dari berbagai sumber, seperti tulang harimau (Koli et al., 2011), tulang ikan (Jeya Shakila et al.,

2012), dan tulang nila merah (Muyonga et al., 2004; Ahmad dan Benjakul, 2011). Dalam penelitian ini, gelatin diperoleh dari tulang sapi karena memiliki karakteristik fisik dan kimia yang lebih baik daripada jenis tulang hewan lain, termasuk karakter gugus amida yang kuat, rendemen berkisar antara 3-20%, berat molekul 60-180 kDa, serta kandungan karbon dan nitrogen sekitar 50 dan 18% (Holzer, D., 1996; Nagai dan Suzuki, 2000; Haug, 2004; Schrieber dan Gareis, 2007). Metode ekstraksi yang digunakan adalah metode asam-basa, yang dipilih karena telah terbukti lebih efektif dalam menghasilkan gelatin berkualitas tinggi dalam waktu yang lebih singkat dibandingkan metode tunggal (Yang et al., 2008; Niu et al., 2013; Liue et al., 2015). Dalam penelitian ini, upaya dilakukan untuk mendapatkan gelatin dengan karakteristik yang memenuhi syarat sebagai prekursor karbon melalui optimasi terhadap faktor temperatur, waktu, dan keasaman dalam proses ekstraksi.

Sintesis dan Karakterisasi Karbon Mesopori

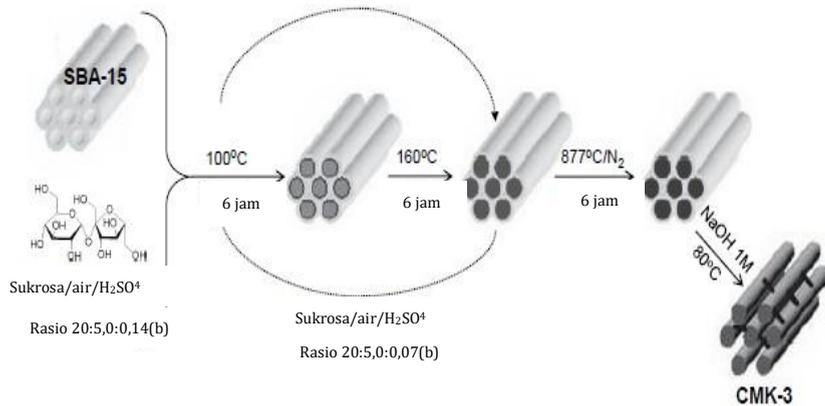
A. Sintesis Karbon Mesopori

Karbon adalah sebuah bahan yang memiliki berbagai keunggulan, termasuk resistensi terhadap zat asam dan basa, serta stabilitas termal yang mencapai suhu tinggi ($>800^{\circ}\text{C}$). Karbon juga mudah untuk dipreparasi sehingga dapat memiliki porositas dan sifat mekanik yang baik (Riennoso dan Marsh, 1998). Karbon konvensional, seperti karbon aktif, dihasilkan melalui proses pirolisis prekursor organik pada suhu tinggi. Namun, proses ini menghasilkan karbon dengan luas permukaan yang besar, tingkat mikroporositas yang tinggi, ukuran pori yang tidak terkontrol, dan distribusi ukuran pori yang lebar. Kehadiran mikropori ini menjadi masalah dalam aplikasi yang melibatkan molekul besar, karena pori yang kecil minim dalam menyerap molekul tersebut. Inilah yang mendasari penelitian mengenai karbon mesopori, yang bertujuan untuk mensintesis material dengan ukuran pori yang lebih besar dan memiliki keteraturan morfologi yang baik.

Untuk mencapai karbon dengan ukuran pori yang besar dan distribusi ukuran pori yang seragam, berbagai upaya telah dilakukan, salah satunya melalui teknik cetakan. Terdapat dua jenis teknik cetakan yang umum digunakan, yaitu cetakan padat dan cetakan lunak. Pada cetakan padat, material padat berpori digunakan sebagai tempat pengendapan prekursor karbon, sementara pada cetakan lunak, misel surfaktan digunakan sebagai agen pengarah struktur karbon dalam metode sol-gel. Beberapa contoh cetakan padat yang sering digunakan dalam sintesis karbon mesopori adalah MCM-48

(Ryoo et al., 1999), KIT (Maiyalagan et al., 2012), SBA-1 (Ryoo et al., 2001), SBA-15 (Jun et al., 2000), dan SBA-16. Di sisi lain, cetakan lunak juga populer, dengan contoh bahan surfaktan seperti Pluronic F-127 dan P123 (Tang et al., 2008; Ting et al., 2010) yang sering digunakan.

Namun, dalam penelitian penggunaan teknik sol-gel untuk sintesis karbon mesopori, banyak kesulitan ditemui dalam mencapai hasil yang memiliki keteraturan yang baik. Hal ini terutama disebabkan oleh ketidakstabilan misel surfaktan selama perlakuan panas. Meskipun demikian, Ryoo et al. (1999) berhasil mensintesis karbon mesopori dengan pori teratur melalui penggunaan material silika mesopori yang memiliki struktur seragam sebagai cetakan padat.



Gambar 1 Skema alur sintesis karbon mesopori CMK-3 (Karakassides, 2011).

Gambar 1 menggambarkan ilustrasi dari proses sintesis karbon mesopori menggunakan teknik cetakan padat yang memanfaatkan celah kosong pada struktur SBA-15 sebagai tempat pengendapan prekursor organik. Pada akhir sintesis, setelah cetakan dihilangkan, pori-pori karbon akan terbentuk, menghasilkan struktur yang mirip gambar negatif sebagai hasil dari replikasi terbalik. Jenis cetakan padat yang banyak digunakan adalah berbasis silika. Alasan utama menggunakan silika adalah karena stabilitas termalnya yang tinggi dan kemudahan dalam proses penghilangan cetakan dengan melarutkannya dalam asam fluorida. Dalam tabel 2.1, perkembangan penemuan dalam seri material karbon mesopori mencerminkan minat besar para peneliti dalam bidang mesopori.

Penelitian oleh Ryoo et al. (2000) menghasilkan material karbon mesopori CMK-2 dan CMK-4, sedangkan Zhao et al. (1999) berhasil mensintesis CMK-6 dan CMK-7 menggunakan cetakan SBA-16. Meskipun ketiga material ini memiliki tekstur dan porositas yang lebih rendah, mereka tidak banyak diperbincangkan dalam literatur. Pada periode awal, hampir 80% penelitian mengenai karbon mesopori menggunakan sukrosa sebagai prekursor karbon dan MCM-48 serta SBA sebagai cetakan. Namun, pada periode berikutnya, terlihat adanya inovasi baik dalam pilihan prekursor karbon maupun jenis cetakan yang digunakan, menunjukkan perkembangan dalam bidang ini.

Tabel 1 Perkembangan sintesis karbon mesopori teknik cetakan padat

| Nama | Prekursor | Cetakan | Parameter tekstural dan porositas | | | Referensi |
|--------|-------------|-----------|-----------------------------------|-------------|-------|----------------------|
| | | | S_{BET} | D (nm) | V_t | |
| CMK-1 | Sukrosa | MCM-48 | 950 | 3,0 | 1,1 | Ryoo et al. (1999) |
| CMK-2 | Sukrosa | SBA-1 | 870 | 2,5 | 0,9 | Ryoo et al. (2001) |
| CMK-3 | Sukrosa | SBA-15 | ~720 | 3,2 | 1,1 | Jun et al. (2000) |
| CMK-4 | Sukrosa | d-MCM-48 | 870 | 2,5 | 0,9 | Kaneda et al. (2002) |
| CMK-5 | FFA | Al-SBA-15 | 1300 | 3,3 dan 4,0 | 1,0 | Jun et al. (2002) |
| CMK-6 | Sukrosa | SBA-16 | 760 | 2,2 | 1,0 | Zhao et al. (1999) |
| CMK-7 | Sukfrosa | SBA-16 | 790 | 3,0 dan 4,1 | 0,9 | Zhao et al. (1999) |
| CMK-8 | FFA | KIT-6 | 980 | 3,2 | 1,0 | Kleitz et al. (2003) |
| CMK-9 | FFA | KIT-6 | 980 | 3,2 dan 4,5 | 1,0 | Kleitz et al. (2003) |
| ICYS-1 | Sukrosa | KIT-5 | 473 | 9,7 | 0,4 | Vinu et al. (2005) |
| SNU-1 | Sukrosa | FDU | 213 | 4,0 | 0,3 | Hieon (2006) |
| NCC-1 | Fenol resin | SBA-2 | 450 | 4,5 | 0,7 | Lu et al. (2003) |

| Nama | Prekursor | Cetakan | Parameter tekstural dan porositas | | | Referensi |
|-------|---------------|-----------|-----------------------------------|--------|-------|------------------------------|
| | | | S_{BET} | D (nm) | V_t | |
| CKT-1 | Fenolik resol | KIT-5 | 770 | 5,0 | 0,7 | Vinu <i>et al.</i> (2009) |
| CKT-2 | Fenolik resol | KIT-5-100 | 670 | 13,0 | 0,8 | Vinu <i>et al.</i> (2009) |
| C125 | Gliserol | SBA-15 | 1100 | 3,5 | 0,8 | Ignat <i>et al.</i> (2010) |
| CMM | Glukosa | MCM-48 | 800 | 3,8 | 0,4 | Tang Li <i>et al.</i> (2011) |
| CSS | Pati | SBA-15 | 700 | 3,6 | 0,7 | Enteria <i>et al.</i> (2012) |
| CP1 | Propilena | SBA-15 | 1200 | 3,8 | 0,7 | Suarez <i>et al.</i> (2013) |

Keterangan: S_{BET} adalah luas permukaan material CMK-5, CMK-7, CMK 9 mempunyai 2 sistem pori yaitu pori dalam (*inner*) dan pori luar (*outer*), *d=partially disordered*, FFA= furfural alkohol, D= diameter pori, V_t = Volume pori total, MCM-48, KIT dan FDU adalah silika mesopori dengan struktur kubus sedangkan SBA adalah silika mesopori dengan struktur heksagonal

Karbon mesopori pertama kali disintesis oleh Kyotani et al. (1997) menggunakan teknik sol-gel. Namun, hasil dari sintesis ini tidak banyak mendapat perhatian karena porositas yang rendah dan kurangnya keteraturan struktur karbon yang terbentuk. Pada tahun 1999, Ryoo et al. berhasil mensintesis karbon mesopori dengan keteraturan pori dan porositas yang tinggi, dan material tersebut diberi nama CMK-1. Sintesis CMK-1 dilakukan dengan menggunakan teknik cetakan padat, dimana sukrosa diinfiltrasi ke dalam pori MCM-48, lalu mengalami tahap pirolisis dalam aliran nitrogen pada suhu 800°C selama 3 jam. Proses sintesis CMK-1 diakhiri dengan pelepasan kerangka silika menggunakan larutan NaOH atau HF. CMK-1 memiliki struktur berbentuk kubus dengan pola difraksi sinar-X yang khas pada garis difraksi pertama (d100), mirip dengan kerangka MCM-48. CMK-1 memiliki struktur tipe I4132 dengan susunan 3D yang seragam, memiliki diameter pori sekitar 3 nm, dan luas permukaan mencapai 1000 m²/g.

CMK-2 merupakan jenis karbon mesopori teratur yang dihasilkan dari penggunaan sukrosa sebagai sumber karbon dan SBA-1 silika sebagai cetakan. Analisis kristalografi menunjukkan bahwa SBA-1 terdiri dari ruang berukuran 3,3 x 4,1 nm yang berhubungan

dengan dua jenis pori, yaitu mesopori dan mikropori. Secara struktural, CMK-2 dapat dikenali sebagai replika negatif dari struktur SBA-1, hal ini terlihat dari pola XRD dan gambar TEM (Ryoo et al., 2001).

Pada tahun 2001, Jun et al. menggunakan cetakan SBA-15 untuk mensintesis CMK-3 dengan mengacu pada prosedur yang dilakukan oleh Ryoo et al. (1999). Proses sintesis CMK-3 melibatkan beberapa tahap. Molekul sukrosa terlebih dahulu mengalami dehidrasi dengan bantuan larutan asam sulfat sebagai katalis. Setelah itu, molekul sukrosa memasuki pori-pori SBA-15 dan mengalami polimerisasi dengan pemanasan pada suhu 100°C selama 6 jam. Langkah berikutnya melibatkan penambahan larutan sukrosa dalam asam sulfat dengan rasio tertentu, diikuti oleh polimerisasi pada suhu 160°C selama 6 jam hingga menjadi padatan berwarna hitam. Pada tahap terakhir, padatan hitam tersebut mengalami pirolisis pada suhu 877°C selama 6 jam, diikuti oleh pencucian menggunakan larutan NaOH 1M yang dipanaskan hingga 80°C untuk menghilangkan cetakan silika. CMK-3 memiliki struktur heksagonal tipe p6mm dengan jaringan 3 dimensi yang mengandung pipa-pipa karbon (carbon rods) berdiameter sekitar 3 nm, dan memiliki luas permukaan sekitar 976 m²/g.

CMK-4 disintesis dari sukrosa dengan menggunakan cetakan MCM-48 yang mengalami sebagian kerusakan pori akibat perlakuan hidrotermal pada suhu tinggi. Melalui analisis pola XRD dan gambar TEM, terungkap bahwa pori karbon yang terbentuk setelah pembuangan cetakan silika tetap mempertahankan struktur kubus Ia3d dari MCM-48. Ini berbeda dengan struktur CMK-1. Hasil ini mengindikasikan bahwa dalam saluran MCM-48, terbentuk dua sistem jaringan karbon yang terhubung melalui pori-pori yang dibentuk oleh rangka silika, yang sebagian masih ada. Untuk menghindari kombinasi dari dua sistem jaringan karbon tersebut, lapisan karbon ditambahkan pada permukaan eksternal MCM-48 (Kaneda et al., 2002).

CMK-5 pertama kali berhasil disintesis oleh Joo et al. (2001). Penelitian selanjutnya oleh Damstadt et al. (2003) dan Nejad et al. (2013) juga berhasil mensintesis CMK-5 menggunakan furfural alkohol sebagai sumber karbon, yang diinfiltrasikan ke dalam pori AISBA-15 (Tabel 1). CMK-5 memiliki struktur yang terdiri dari interkoneksi pipa-pipa nanokarbon (Damstadt et al., 2003). Meskipun

cetakan dan keseragaman strukturnya hampir sama, CMK-3 dan CMK-5 memiliki karakteristik sistem pori yang berbeda. Perbedaan ini terutama terletak pada celah antara batang karbon yang hanya dimiliki oleh CMK-5. Adanya celah antara batang karbon CMK-5 menghasilkan dua sistem pori: pori tabung inner (berdiameter 3 nm) dan outer (berdiameter 6,6 nm), membentuk sistem tabung dalam pipa nano. Hal ini berdampak pada luas permukaan yang tinggi (1300 m²/g). Pada tahun 2013, Nejad et al. (2013) juga berhasil mensintesis CMK-5 untuk aplikasi adsorpsi. Proses polimerisasi prekursor karbon terjadi pada dinding material silika mesopori, menghasilkan lapisan karbon dan pengendapan karbon di dalam pori silika. Perbedaan struktur dan karakteristik khusus karbon mesopori, seperti CMK-3 dan CMK-5, disebabkan oleh perbedaan dalam prosedur sintesis, seperti penggunaan larutan asam (Darmstadt dan Ryoo, 2008), jenis cetakan, dan sumber karbon yang digunakan.

CMK-6 dan CMK-7 dengan simetri kubus *Im3m* disintesis menggunakan SBA-16 sebagai cetakan dan furfural alkohol sebagai sumber karbon. SBA-16 disintesis menggunakan surfaktan nonionik seperti oligomer dan poli-(etilena oksida) jenis triblok kopolimer pada kondisi asam. Secara struktural, SBA-16 dapat dianggap sebagai sangkar dengan pori-pori yang saling berhubungan (multi orientasi) melalui celah sempit pori. Inovasi sintesis SBA-16 baru-baru ini menunjukkan bahwa diameter sangkar dan pori dapat dikontrol melalui perlakuan hidrotermal. CMK-6 dihasilkan dari pengisian sangkar SBA-16 sehingga mirip pori-pori besar yang penuh dengan karbon, sedangkan CMK-7 disintesis dengan tahap pelapisan karbon pada dinding pori cetakan sehingga karbon yang dihasilkan setelah karbonisasi memiliki pori ganda seperti CMK-5 (Zhao *et al.*, 1999).

Kleitz *et al.* (2003) pertama kali berhasil mensintesis CMK-8 dan CMK-9. menggunakan KIT-6 sebagai cetakan. KIT-6 disintesis dari campuran triblok kopolimer-butanol sebagai agen pengarah struktur menghasilkan silika mesopori tipe batang dan tabung dengan simetri kubus *Ia3d*. CMK-8 berstruktur kubus dengan morfologi seperti kubus pejal, sedangkan CMK-9 berstruktur seperti sangkar kubus akibat perlakuan pirolisis dalam keadaan vakum sehingga karbon hanya melapisi dinding cetakan (Maylagan *et al.*, 2008). Penemuan seri CMK menginspirasi beberapa peneliti untuk membuat seri non CMK dengan berbagai inovasi jenis cetakan seperti KIT-61, FDU, KIT-5-100 menghasilkan karbon mesopori seperti SNU, ICYS, CKT, C125, CMM,

CP1 (Hyeon *et al.*, 2008; Vinu *et al.*, 2009; , Lu, *et al.*, 2008). Jika dilihat lebih detil, semua tahap proses tetap mengacu pada CMK-1 yang dibuat oleh Ryoo *et al.* (1999).

CMK-6 dan CMK-7 memiliki simetri kubus $Im\bar{3}m$ dan disintesis menggunakan SBA-16 sebagai cetakan serta furfural alkohol sebagai sumber karbon. SBA-16 disintesis dengan menggunakan surfaktan nonionik seperti oligomer dan poli-(etilena oksida) jenis triblok kopolimer dalam suasana asam. Secara struktural, SBA-16 dapat dianggap sebagai rangkaian sangkar dengan pori yang terhubung satu sama lain melalui celah sempit pori. Kemajuan dalam sintesis SBA-16 baru-baru ini menunjukkan bahwa diameter rangkaian sangkar dan pori dapat dikendalikan melalui perlakuan hidrotermal. CMK-6 terbentuk melalui pengisian pori-pori rangkaian sangkar SBA-16, menghasilkan struktur dengan pori-pori besar yang diisi dengan karbon. Di sisi lain, CMK-7 disintesis dengan melapisi dinding pori cetakan dengan karbon sebelum proses karbonisasi, sehingga karbon yang terbentuk setelah proses ini memiliki struktur pori ganda, mirip dengan CMK-5 (Zhao *et al.*, 1999).

Pada tahun 2003, Kleitz *et al.* berhasil mensintesis CMK-8 dan CMK-9 menggunakan KIT-6 sebagai cetakan. KIT-6 disintesis melalui campuran triblok kopolimer dan butanol sebagai agen pengarah struktur, menghasilkan struktur silika mesopori berbentuk batang dan tabung dengan simetri kubus $Ia\bar{3}d$. CMK-8 memiliki struktur berbentuk kubus padat, sedangkan CMK-9 memiliki struktur berbentuk sangkar kubus. Hal ini disebabkan oleh perlakuan pirolisis dalam kondisi vakum yang membuat karbon hanya melapisi dinding cetakan (Maiyalagan *et al.*, 2008). Temuan seri CMK ini menginspirasi peneliti lain untuk membuat seri non-CMK dengan berbagai inovasi dalam jenis cetakan, seperti KIT-61, FDU, KIT-5-100, yang menghasilkan material karbon mesopori seperti SNU, ICYS, CKT, C125, CMM, dan CP1 (Hyeon *et al.*, 2008; Vinu *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2008). Meskipun demikian, jika dianalisis lebih rinci, tahap-tahap proses sintesis tetap mengacu pada metode yang pertama kali diterapkan dalam pembuatan CMK-1 oleh Ryoo *et al.* (1999).

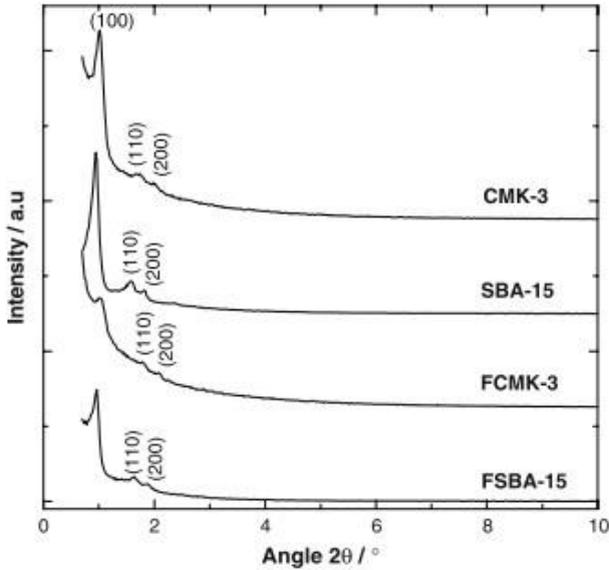
B. Karakterisasi Karbon Mesopori

Sintesis karbon mesopori dengan teknik cetakan padat umumnya menghasilkan karakter karbon dengan keteraturan tinggi (Ryoo *et al.*, 1999; Joo *et al.*, 2001; Nejad *et al.*, 2013; Vinu *et al.*, 2007).

Karakter karbon mesopori dapat diamati dengan beberapa instrumen antara lain:

1. XRD sudut kecil (Small Angle X-Ray Diffraction (SAXRD))

Pola difraksi karbon mesopori menurut Ryoo *et al.* (1999) dan Vinu *et al.* (2007) memiliki tiga puncak refleksi yaitu (100), (110) dan (200) yang merupakan karakter group ruang $p6mm$ bentuk heksagonal 2 dimensi (Hodgkins *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2006; Chandrasekar *et al.*, 2009). Sebagaimana XRD sudut besar (*Wide Angle X-Ray Diffraction*), SAXRD juga menyajikan pola difraksi dengan puncak-puncak tertentu pada 2θ . Proses replikasi SBA-15 menjadi karbon mesopori menyebabkan pola difraksi karbon mesopori mirip dengan difraksi SBA-15 yaitu muncul puncak difraksi berturut-turut pada daerah 2θ sekitar $0,9^\circ$; $1,6^\circ$ dan $1,9^\circ$ sebagaimana tersaji pada Gambar 2.



Gambar 2. SAXRD karbon mesopori (CMK-3) dan silika mesopori (SBA-15), komposit karbon mesopori-*fly ash* (F-CMK-3) dan Komposit SBA-*fly ash* (FSBA-15) (Chandrasekar *et al.*, 2009)

Tabel 2. Parameter tekstural silika dan karbon mesopori (Vinu *et al.*, 2007)

| Sampel | a_o (nm) | S_{BET} (m ² /g) | D_{TEM} (nm) | t (nm) | Vt (cm ³ /g) |
|--------|------------|-------------------------------|----------------|----------|---------------------------|
| SBA-15 | 10,30 | 895 | 9,00 | 1,30 | 1,20 |
| CMK | 10,62 | 720 | 4,18 | 6,44 | 0,57 |

Ketebalan dinding (t) dihitung dari selisih a_o terhadap diameter hasil TEM (D_{TEM})

Gambar 2 dan Tabel 2 adalah contoh hasil SAXRD pada karbon mesopori yang menggunakan SBA-15 sebagai cetakan. Pola difraksi hasil SAXRD dengan puncak-puncak tertentu pada 2θ dapat digunakan untuk menentukan unit sel parameter dan jarak antar kisi kristal (d -spacing) sesuai hukum Bragg. Unit sel parameter (a_o) dihitung menggunakan persamaan berikut:

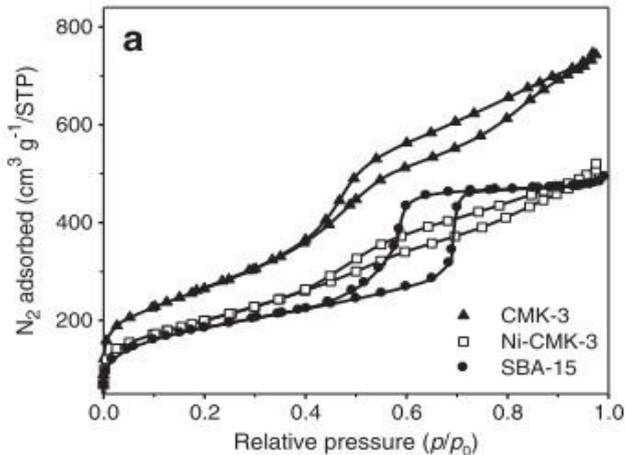
$$a_o = 2d_{100} / \sqrt{3}$$

di mana d_{100} adalah jarak antar kisi kristal (d -spacing) pada puncak difraksi (100) pada profil XRD. Selanjutnya data unit sel parameter maupun jarak antar kisi kristal mampu membantu mengkonfirmasi hasil pengukuran pori atau menentukan ketebalan dinding pori (Berreta, 2009). Hal ini dapat dilakukan dengan mengkompilasi data XRD, N_2 adsorpsi-desorpsi dan TEM sehingga mampu memberi makna lebih dari satu kemungkinan

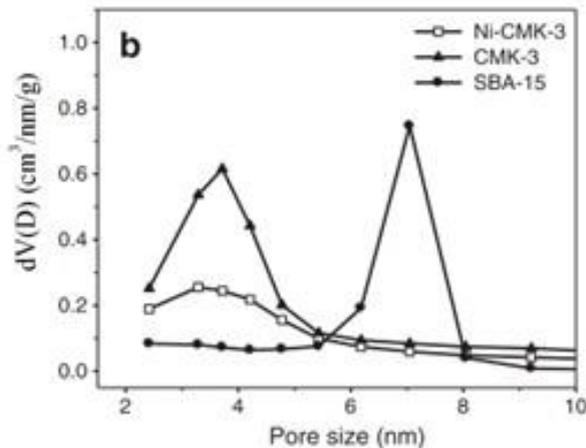
2. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pengukuran pori menggunakan adsorpsi desorpsi nitrogen akan menghasilkan 4 data utama antara lain: luas permukaan, diameter pori rata-rata, distribusi ukuran pori cabang adsorpsi-desorpsi BJH dan volume pori total. Karakter pori material dapat diperkirakan dengan mengamati bentuk isoterm adsorpsi dan histerisis. Isoterm adsorpsi tipe IV adalah karakter mesopori (Kluson dan Scaife, 2001). Isoterm adsorpsi tipe IV memiliki histerisis pada P/P_o 0,4 (Gambar 3) yang menandai terbentuknya multilayer dan mewakili adanya pori berukuran meso (Ladavos *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2006). Distribusi ukuran pori (Gambar 4) mewakili dominasi ukuran pori material. Keteraturan pori material dapat diduga keberadaannya ketika muncul distribusi ukuran pori dengan puncak yang sempit (*narrow pore size distribution*). Karbon mesopori

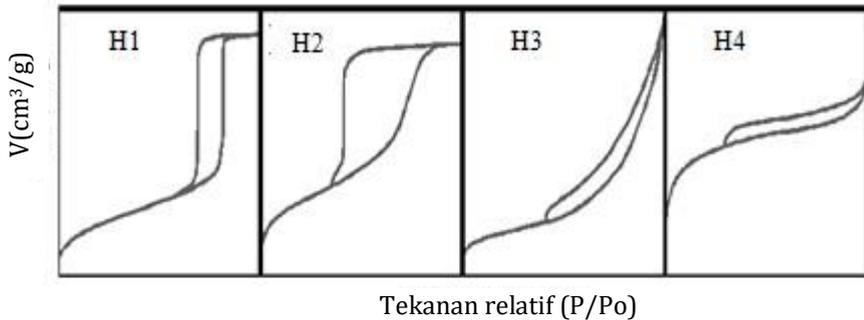
menurut beberapa peneliti memiliki bentuk isoterm tipe IV dengan distribusi ukuran pori yang sempit (Vinu *et al.*, 2007; Nejad *et al.*, 2013; Joo *et al.*, 2001). Karbon mesopori menurut Ladavos *et al.* (2012) memiliki lup histerisis yang bervariasi dari lup H1, H2, H3 dan H4. Histerisis akan mulai terlihat pada P/P_0 sekitar 0,4 sebagai tanda adanya pembentukan multilayer.



Gambar 3. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen karbon mesopori (Nejad *et al.*, 2013)



Gambar 4. Distribusi ukuran pori material karbon mesopori (Nejad *et al.*, 2013)



Gambar 5. Tipe-tipe lup histerisis menurut IUPAC (Berreta, 2009)

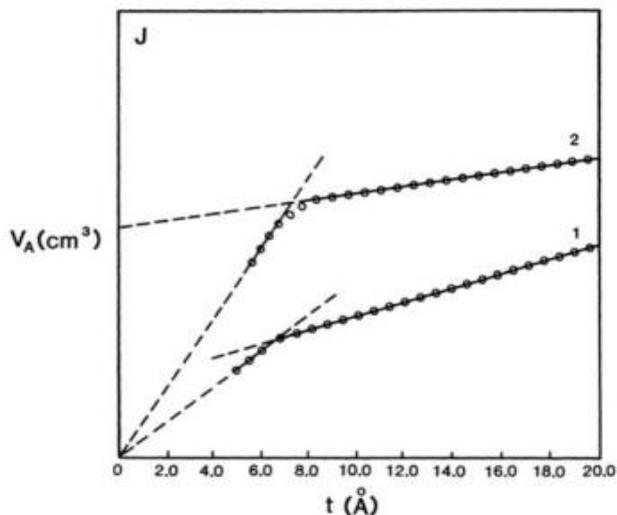
Tipe-tipe kurva lup histerisis menurut Berreta (2009) (seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 5) digunakan untuk menggambarkan struktur pori suatu material. Para peneliti sering menggunakan bentuk kurva lup histerisis sebagai panduan untuk memperkirakan sejauh mana keberhasilan proses replikasi karbon selama sintesis. Ada beberapa tipe kurva lup histerisis yang digunakan dalam analisis ini.

Tipe H1 melambangkan kondisi ideal, di mana material dengan kurva lup tipe ini memiliki keteraturan pori mesopori yang tinggi dan struktur yang teratur.

Tipe H2 mewakili material dengan campuran mikropori dan mesopori. Kurva lup histerisis tipe ini mengindikasikan adanya dua ukuran pori yang berbeda dalam struktur material.

Tipe H3 dan H4 merepresentasikan material mesopori yang tidak memiliki keteraturan struktur yang baik. Kurva lup histerisis dengan tipe ini mengindikasikan bahwa pori-pori dalam material tidak memiliki susunan yang teratur.

Analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen tidak hanya memberikan informasi tentang luas permukaan atau diameter pori suatu material. Tetapi juga memberikan informasi tentang keteraturan struktur material. Informasi mengenai luas dan volume mikropori juga dapat diekstraksi dengan mengamati data P/P_o terhadap volume nitrogen yang teradsorpsi.



Gambar 6. Profil t-plot mesopori (Gregg dan Sing, 1982)

Gambar 6 adalah contoh *t-plot* hasil penelitian Gregg dan Sing (1982) pada material mesopori. Penentuan luas permukaan mikropori dari data adsorpsidesorpsi nitrogen dengan metode *t-plot* menerapkan persamaan Harkin-Jura berikut ini.

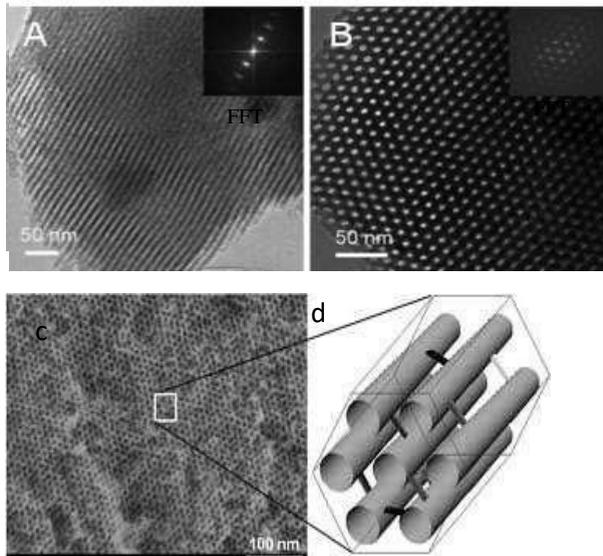
$$t(\text{Å}) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log P/P_0} \right)^{0,5}$$

Penentuan luas permukaan mesopori dan mikropori dari *t-plot* sebelumnya telah digunakan oleh para peneliti untuk menganalisa mikroporositas (Marsh dan Rdan, 1970 dan Hudec *et al.*, 2002). Asumsi tersebut berasal dari korelasi langsung antara kurva linier *t-plot* yang merepresentasikan intersep sebagai volume pori dan slope sebagai luas permukaan. Selisih antara luas permukaan total yang berasal dari slope garis linier bagian bawah dan luas permukaan eksternal yang berasal dari slope garis linier bagian atas dapat memperkirakan luas area mikropori (Gregg dan Sing, 1982). Pada kajian material mesopori, informasi luas area mikropori dapat dimanfaatkan untuk menentukan luas area mesopori.

3. Transmission electron microscopy (TEM)

Struktur mikro dari karbon mesopori dapat diamati menggunakan mikroskop transmisi elektron (TEM). Salah satu ciri khas dari karbon mesopori yang disintesis dengan menggunakan SBA-15 sebagai cetakan adalah adanya susunan batang-batang karbon berukuran nanometer yang membentuk formasi heksagonal. Contoh gambar mikroskop transmisi elektron dari karbon mesopori ini dapat dilihat pada Gambar 7, yang merupakan hasil dari sintesis yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya (seperti Lei et al., 2009; Maylagan et al., 2012, Nejad et al., 2013).

Untuk menentukan ukuran pori, pengukuran dapat dilakukan pada gambar-gambar TEM dari berbagai sudut, seperti dari arah vertikal (tampak muka) dan arah horizontal (tampak samping). Hasil pengamatan menggunakan mikroskop transmisi elektron ini dapat dikonfirmasi dengan hasil pengukuran lainnya seperti difraksi sinar-X (XRD) dan analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen. Kombinasi dari berbagai teknik analisis ini membantu dalam memahami struktur dan karakteristik karbon mesopori yang terbentuk melalui proses sintesis.



Gambar 7 TEM karbon mesopori: a. tampak samping, b. tampak muka disertai inset difraktogram FFT, c. Cuplikan TEM yang membentuk pola heksagonal, d. ilustrasi pori dari cuplikan TEM (Maiyalagan *et al.*, 2012)

Gambar 7 menampilkan contoh gambar mikroskop transmisi elektron (TEM) dari karbon mesopori yang merupakan hasil dari penelitian Maiyalagan et al. (2012). Dalam gambar ini, pengamatan dilakukan dari arah horizontal dan vertikal. Pada pengamatan dari arah vertikal, karbon mesopori terlihat seperti rangkaian lubang-lubang yang membentuk formasi heksagonal. Di sisi lain, saat diamati dari arah horizontal, garis-garis lurus terlihat tersusun sejajar satu sama lain. Peneliti Maiyalagan et al. (2012) mengambil cuplikan dari gambar TEM arah vertikal yang kemudian membentuk struktur kerangka karbon mesopori dengan batang-batang karbon yang terhubung oleh batang-batang kecil. Hal ini memberikan informasi tentang struktur pori heksagonal.

Keteraturan struktur mikro dapat lebih lanjut dianalisis dengan mengolah gambar TEM menggunakan teknik Fast Fourier Transform (FFT). Karbon mesopori dengan struktur yang teratur akan menghasilkan pola FFT yang menyerupai formasi heksagonal saat diamati dari arah vertikal. Namun, saat diamati dari arah horizontal, pola FFT akan berbentuk titik-titik yang sejajar, seperti yang terlihat pada inset pada Gambar 7.

Secara umum, pengamatan menggunakan mikroskop transmisi elektron (TEM) memberikan banyak informasi tentang ukuran dan keteraturan pori dalam material mesopori. Teknik ini telah digunakan oleh banyak peneliti untuk memastikan keberhasilan sintesis karbon mesopori dalam berbagai penelitian seperti yang dilakukan oleh Vinu et al. (2007), Nejad et al. (2013), Ryoo et al. (1999), dan Joo et al. (2001).

4. SAXS (Small Angle X-Ray Scattering)

Karakter karbon mesopori dapat diamati dan dianalisis dengan menggunakan teknik Small Angle X-ray Scattering (SAXS). Teknik SAXS mirip dengan teknik Small Angle X-ray Diffraction (SAXRD) dalam hal penggunaan data hasil eksperimen, tetapi memiliki perbedaan dalam bentuk data keluaran dan prinsip dasar analisis.

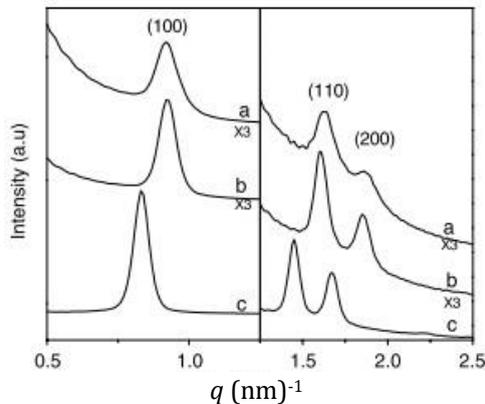
Dalam SAXS, yang diukur adalah pola hamburan (scattering pattern) dari materi yang diberi paparan sinar-X dengan sudut kecil (small angle). Dalam analisis SAXS, q (vektor hamburan) digunakan untuk menentukan karakteristik struktur material, di mana q dihitung dari perbedaan sudut datang dan sudut hamburan sinar-X.

Intensitas hamburan ($I(q)$) diukur dan direkam sebagai fungsi dari q . Pada sudut kecil, hamburan terjadi karena adanya variasi densitas elektron dalam bahan, yang menghasilkan pola hamburan yang dapat memberikan informasi tentang struktur periodik dan ukuran pori dalam material. Dengan memeriksa pola intensitas hamburan pada berbagai nilai q , peneliti dapat memahami karakteristik pori, distribusi ukuran pori, serta keteraturan dan bentuk pori dalam material karbon mesopori.

SAXS memiliki ketelitian yang tinggi dalam mengamati perubahan pola hamburan materi dengan sudut 2θ kurang dari $0,5^\circ$. Data hasil eksperimen SAXS dapat dianalisis untuk menghasilkan informasi penting tentang struktur mikro dan pori material karbon mesopori, yang berguna untuk memahami karakteristik dan sifat material tersebut. Korelasi q dengan sudut θ digambarkan pada persamaan berikut:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Selanjutnya dari hasil penghitungan akan didapatkan sudut θ untuk menghitung unit sel parameter (a_0).



Gambar 8 Spektre SAXS sampel a. karbon mesopori, b. karbon nanotube dan c. SBA-15 hasil penelitian Maylagan *et al.* (2012).

Gambar 8 menggambarkan hasil analisis SAXS pada karbon mesopori dari penelitian Maylagan *et al.* (2012). Dalam gambar tersebut, terlihat adanya puncak-puncak hamburan pada sudut-sudut tertentu, yaitu q : $0,9^\circ$; $1,6^\circ$ dan $1,9^\circ$. Puncak-puncak ini dapat diindeks

sebagai puncak (100), (110), dan (200), dengan nilai d yang sesuai dengan karakteristik susunan kerangka heksagonal.

Hasil analisis ini menunjukkan bahwa baik karbon mesopori maupun SBA-15 (cetakan) memiliki struktur pori heksagonal yang terbentuk melalui proses replikasi. Oleh karena itu, pola hamburan yang diperoleh dari SAXS dapat digunakan untuk mengkonfirmasi informasi mengenai struktur mikro dan pori dalam karbon mesopori. Puncak-puncak hamburan pada pola SAXS dapat memberikan informasi tentang ukuran pori, jarak antar puncak, serta tata letak pori dalam materi tersebut.

Dalam penelitian Maylagan et al. (2012), hasil analisis SAXS juga digunakan untuk mengonfirmasi diameter karbon yang diperoleh dari pengamatan TEM. Hubungan antara hasil pengukuran SAXS dengan informasi dari TEM memungkinkan peneliti untuk menggambarkan ilustrasi yang lebih lengkap tentang struktur kerangka karbon mesopori. Dengan demikian, teknik SAXS menjadi alat penting dalam memahami karakteristik dan sifat material karbon mesopori secara lebih mendalam.

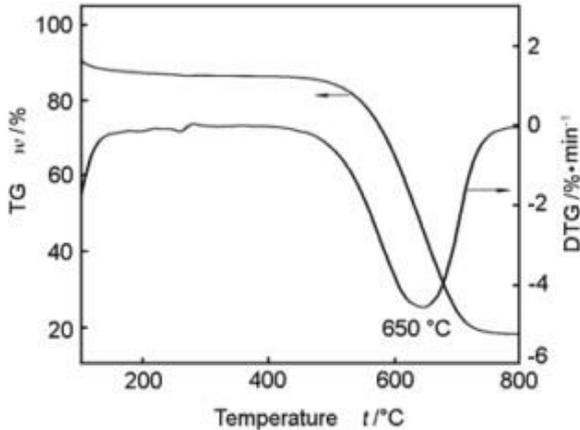
5. Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Pengamatan spektrofotometer FTIR dimanfaatkan untuk mendapatkan informasi tentang gugus-gugus yang terdapat pada permukaan karbon. Informasi tersebut penting untuk aplikasi karbon mesopori. Karbon mesopori menurut Kim *et al.* (2005) memiliki gugus-gugus khas pada bilangan gelombang sekitar 765, 833, 890, 1621, 1718, 1172 dan 1268 cm^{-1} yang mewakili adanya vibrasi C-H, vibrasi C=C pada terminal ikatan C=C olefin, vibrasi gugus karbonil, vibrasi $-\text{CH}_2$ dan CH_3 , regangan C-O-H vibrasi gugus alkohol, fenol dan karboksilat. Intensitas tinggi pada 1627 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C=C pada olefin terminal (Pradhan *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2002). Pita 2337 cm^{-1} mewakili vibrasi C=O pada gugus karbonil. Pita 1342 dan 1134 cm^{-1} muncul karena adanya vibrasi gugus $-\text{CH}_2$ atau CH_3 (Pradhan *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2002).

6. Differential Thermal Analysis - Differential Scanning Calorimetry (DTA-DSC)

Stabilitas termal karbon mesopori secara umum diamati dengan DTADSC. Gambar 9 adalah hasil pengamatan TG/DTG oleh (Li Ying *et al.*, 2011) yang menunjukkan karbon mesopori dari sukrosa stabil

pada temperatur 800°C dengan berat hilang sekitar 75%. Perbedaan kestabilan termal antar karbon mesopori tergantung jenis prekursor dan metode sintesis serta mampu memberikan informasi tingkat kerusakan material pada temperatur tinggi (Li Ying *et al.*, 2011).



Gambar 9. Kurva TG/DTG karbon mesopori yang disintesis menggunakan sukrosa sebagai prekursor dan SBA-15 sebagai *template*, katalis asam borat dan HCl, dipirolisis 850°C, 3 jam pada aliran nitrogen (Li Ying *et al.*, 2011)

Pilihan prekursor karbon memiliki dampak signifikan pada sifat dan karakteristik karbon mesopori yang dihasilkan. Prekursor yang memiliki gugus aktif dengan afinitas tinggi terhadap cetakan dapat membantu dalam mempertahankan struktur dan kestabilan termal karbon mesopori selama sintesis dan proses termal. Hasil penelitian oleh Zhi-hong *et al.* (2010) yang menggunakan fenol resin, pitch karbon, dan poliakrilonitril sebagai prekursor karbon menunjukkan bahwa material-material ini mampu menghasilkan karbon mesopori dengan kestabilan termal yang tinggi.

Karakterisasi karbon mesopori sangat penting untuk mengevaluasi parameter tekstural dan strukturalnya. Informasi dari karakterisasi ini dapat memberikan wawasan yang lebih baik tentang kualitas dan sifat karbon mesopori yang dihasilkan melalui proses sintesis. Beberapa teknik karakterisasi yang umumnya digunakan, seperti XRD, TEM, SAXS, FTIR, serta analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen, memungkinkan peneliti untuk mengidentifikasi struktur,

ukuran pori, komposisi permukaan, dan kestabilan termal karbon mesopori.

Dengan memahami hasil penelitian dan karakterisasi sebelumnya, Anda dapat mengambil inspirasi untuk merancang eksperimen dan proses sintesis karbon mesopori yang lebih baik serta mengoptimalkan parameter-parameter tertentu untuk mencapai sifat yang diinginkan.

Faktor-Faktor yang Memengaruhi Karakter Karbon Mesopori

A. Jenis Prekursor Karbon

Ada berbagai jenis prekursor organik yang dapat diubah menjadi karbon melalui proses pirolisis atau karbonisasi. Setiap jenis prekursor memiliki gugus fungsional yang unik, yang akan mempengaruhi sifat dan struktur akhir karbon yang dihasilkan. Oleh karena itu, pemilihan prekursor sangat penting dalam sintesis karbon mesopori untuk mendapatkan sifat dan karakteristik yang diinginkan.

Beberapa prekursor organik yang telah digunakan dalam sintesis karbon mesopori termasuk:

1. Sukrosa: Gula alami yang umumnya digunakan sebagai sumber karbon dalam sintesis karbon mesopori. Sukrosa memiliki gugus hidroksil (OH) yang dapat menghasilkan karbon dengan struktur pori yang baik.
2. Furfuril alkohol: Prekursor ini mengandung gugus aldehida dan gugus hidroksil, yang dapat menghasilkan karbon dengan porositas dan sifat yang unik.
3. Dihidroksi naftalen: Molekul ini memiliki gugus hidroksil dan aromatik, yang dapat memberikan sifat khusus pada karbon yang dihasilkan.
4. Pati dan gum arab: Bahan-bahan ini berasal dari sumber alami seperti tumbuhan dan memiliki struktur yang kompleks. Karbon yang dihasilkan dari pati atau gum arab dapat memiliki struktur pori yang beragam.
5. Polimer dan kopolimer: Polimer organik seperti poliakrilonitril (PAN) atau kopolimer F-127 dapat diubah menjadi karbon melalui

proses termal. Prekursor ini sering digunakan untuk menghasilkan karbon dengan struktur pori yang teratur.

6. Resin: Resin memiliki gugus fungsional yang kompleks, dan penggunaannya sebagai prekursor dapat menghasilkan karbon dengan berbagai sifat.

Pemilihan prekursor yang tepat tergantung pada tujuan aplikasi karbon mesopori yang akan dihasilkan. Setiap prekursor memiliki karakteristik yang berbeda, dan dengan memahami gugus fungsionalnya, peneliti dapat mengoptimalkan proses sintesis untuk mencapai struktur dan sifat yang diinginkan pada karbon mesopori.

Tabel 3 Analisis elemental prekursor karbon

| Sampel | Kandungan elemental (%) | | | Berat hilang | |
|------------------|-------------------------|------|-------|--------------|-----|
| | C | O | N | H | (%) |
| Fenol resin | 65,29 | 7,57 | 0,17 | 26,97 | 50 |
| Pitch karbon | 66,48 | 4,01 | 19,00 | 9,59 | 30 |
| Poliakrilonitril | 80,54 | 2,95 | 0,03 | 16,21 | 20 |

Sampel dikarakterisasi dengan DTA/ TGA dan XPS (Zhi-hong et al., 2010).

Tabel 4 Performa porositas karbon mesopori dari berbagai prekursor

| Prekursor karbon | SBET (m ² /g) | vtotal (cm ³ /g) | vmikropori (cm ³ /g) | vmesopori (cm ³ /g) | Rasio meso (%) |
|------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| Fenol resin | 1.003 | 2,99 | 0,14 | 2,85 | 95 |
| Pitch karbon | 610 | 2,23 | 0,09 | 2,14 | 96 |
| Poliakrilonitril | 660 | 2,19 | 0,09 | 2,10 | 96 |

Kondisi reaksi: temperatur dan waktu sintesis 120°C, 5 jam, karbonisasi 700°C, 1 jam dibawah aliran nitrogen 5°C/menit, cetakan yang dipakai jenis silika nanopartikel berukuran 10 nm, sampel dikarakterisasi dengan BET, Rasio meso= (V total- V mikro)/V total (Zhi-hong et al., 2010).

Tabel 3 menunjukkan hasil analisis elemen pada berbagai prekursor karbon yang diuji oleh Zhi Hong et al. (2010) menggunakan teknik DTA/TGA dan XPS. Analisis ini bertujuan untuk memahami bagaimana komposisi dan karakteristik kimia dari prekursor berpengaruh terhadap pembentukan porositas karbon selama proses karbonisasi.

Pembentukan porositas dalam karbon terjadi karena hilangnya molekul-molekul kecil selama proses karbonisasi, serta pelepasan cetakan silika. Berbagai prekursor memiliki karakteristik termal yang berbeda, dan stabilitas termal prekursor berhubungan dengan kemampuan mereka untuk terdispersi ke dinding cetakan. Misalnya, fenol resin memiliki kehilangan berat sekitar 50% selama karbonisasi, sedangkan pitch karbon hanya sekitar 30%. Ini menunjukkan bahwa pitch karbon memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi daripada fenol resin.

Selama proses karbonisasi, terjadi pelepasan heteroatom seperti oksigen, hidrogen, dan nitrogen sebagai uap, karbon monoksida, karbondioksida, dan nitrogen oksida. Fenol resin memiliki kandungan heteroatom yang lebih besar, terutama dalam bentuk gugus alifatik, yang lebih mudah terdekomposisi selama proses karbonisasi dibandingkan gugus aromatik. Hal ini mengarah pada pembentukan lebih banyak mikropori dan peningkatan luas permukaan dalam karbon mesopori yang berasal dari fenol resin.

Zhi-Hong et al. (2010) menyimpulkan bahwa berbagai jenis prekursor organik dapat menghasilkan karbon mesopori dengan karakteristik yang unik. Keberadaan elemen selain karbon dalam molekul organik, seperti nitrogen, oksigen, dan hidrogen, tidak menghambat pembentukan karbon mesopori dalam cetakan silika. Oleh karena itu, pemilihan prekursor karbon sangat penting dan harus mempertimbangkan kandungan karbon, viskositas larutan, dan keberadaan gugus fungsi yang dapat berinteraksi dengan cetakan.

Kandungan karbon yang cukup tinggi dalam prekursor karbon penting untuk memastikan konversi yang memadai menjadi karbon padat selama proses pirolisis. Viskositas larutan yang rendah membantu penyebaran molekul prekursor ke dalam pori cetakan. Pemilihan prekursor yang tepat juga mempengaruhi karakteristik dan performa karbon mesopori yang dihasilkan. Proses karbonisasi akan menghilangkan unsur-unsur seperti hidrogen, oksigen, dan nitrogen jika ada selama proses tersebut. Keseluruhan, pemilihan prekursor adalah faktor kunci dalam mengontrol sifat dan kualitas karbon mesopori yang dihasilkan.

Gugus fungsi pada prekursor karbon memiliki peran penting dalam interaksi antara bahan dan membentuk struktur pori yang dihasilkan selama proses sintesis. Penelitian yang dilakukan oleh Zhi-Hong et al. (2010) memberikan contoh yang baik tentang bagaimana

gugus fungsi pada prekursor karbon dapat mempengaruhi interaksi dengan cetakan silika dan akhirnya membentuk struktur pori karbon mesopori yang diinginkan.

Penggunaan fenol resin sebagai prekursor karbon yang kaya akan gugus -OH adalah contoh yang menunjukkan bahwa gugus ini dapat berinteraksi kuat dengan silanol pada permukaan cetakan silika. Interaksi yang kuat ini memungkinkan pembentukan pori yang seragam dalam karbon mesopori, karena partikel silika dan prekursor karbon saling berinteraksi dan terdispersi dengan baik.

Pada sisi lain, prekursor karbon seperti pitch karbon dan poliakrilonitril mungkin memiliki ikatan yang lebih lemah dengan partikel silika, sehingga ada kemungkinan partikel-partikel ini mudah mengagregasi atau teragregasi selama proses sintesis, mengurangi pembentukan pori yang teratur dan seragam.

Penelitian serupa yang dilakukan oleh peneliti lain juga menghasilkan kesimpulan yang serupa, bahwa prekursor karbon dengan gugus fungsi yang mampu berinteraksi kuat dengan cetakan padat cenderung meningkatkan kemungkinan pembentukan pori yang teratur dan seragam dalam karbon mesopori hasil sintesis. Oleh karena itu, pemilihan prekursor yang tepat dengan gugus fungsi yang sesuai sangat penting dalam mencapai struktur pori yang diinginkan dalam karbon mesopori.

B. Jumlah Prekursor Karbon

Penelitian yang memeriksa pengaruh jumlah prekursor karbon pada sintesis karbon mesopori sangat penting karena hal ini memiliki dampak langsung terhadap keberhasilan proses replikasi dan pembentukan struktur pori yang diinginkan. Jumlah prekursor yang masuk ke dalam cetakan memengaruhi distribusi dan ukuran pori pada material akhir, serta dapat mempengaruhi karakteristik tekstural dan morfologi karbon mesopori.

Penelitian yang dilakukan oleh Joo et al. (2001) dan Vinu et al. (2009) adalah contoh bagaimana variasi dalam jumlah prekursor dapat mempengaruhi hasil sintesis. Variasi ini dapat terjadi karena beberapa faktor, termasuk komposisi kimia prekursor, viskositas larutan, sifat fisik-kimia prekursor, interaksi dengan cetakan, dan volume total cetakan yang digunakan.

Penting untuk mencari kondisi optimal dalam hal jumlah prekursor untuk setiap jenis prekursor yang digunakan dalam sintesis karbon mesopori. Ini dapat mencakup penentuan rasio prekursor terhadap cetakan, konsentrasi prekursor dalam larutan, dan parameter lain yang dapat memengaruhi distribusi dan ukuran pori serta keteraturan struktur karbon mesopori yang dihasilkan.

Dengan memahami bagaimana jumlah prekursor memengaruhi proses sintesis, penelitian ini dapat membantu mengoptimalkan kondisi sintesis untuk mencapai hasil yang diinginkan dalam pembentukan karbon mesopori dengan sifat dan karakteristik tertentu.

C. Jumlah Asam

Asam memegang peran penting dalam proses sintesis karbon mesopori sebagai agen yang membantu memfasilitasi masuknya prekursor karbon ke dalam cetakan. Penelitian yang dilakukan oleh Joo et al. (2001) dan Vinu et al. (2009) menginvestigasi variasi rasio antara asam dan prekursor karbon, menghasilkan kesimpulan yang menarik.

Dalam penelitian Joo et al. (2001), di mana sukrosa digunakan sebagai prekursor, dilakukan variasi rasio asam terhadap sukrosa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rasio asam/sukrosa yang optimal adalah 0,14 (b/b). Di sisi lain, Vinu et al. (2009) memfokuskan pada sintesis karbon mesopori dari furfural alkohol dan menemukan bahwa rasio asam/furfural alkohol yang optimal adalah 1,5 (%/b).

Kesimpulan dari kedua penelitian ini menggambarkan bahwa jumlah asam yang optimal dalam proses sintesis karbon mesopori dipengaruhi oleh jenis prekursor karbon yang digunakan, serta sifat fisik-kimia masing-masing prekursor. Faktor-faktor ini berdampak pada interaksi antara asam, prekursor, dan cetakan, yang pada akhirnya memengaruhi kemampuan prekursor untuk masuk ke dalam struktur cetakan dan membentuk karbon mesopori dengan karakteristik yang diinginkan.

D. Impregnasi Prekursor Karbon

Impregnasi dalam sintesis karbon mesopori memiliki tujuan utama untuk mengendapkan prekursor karbon ke dalam cetakan, membentuk struktur yang kokoh untuk sintesis selanjutnya.

Penelitian yang dilakukan oleh Joo et al. (2001) dan Enteria et al. (2013) membahas penggunaan teknik impregnasi dalam konteks sintesis karbon mesopori.

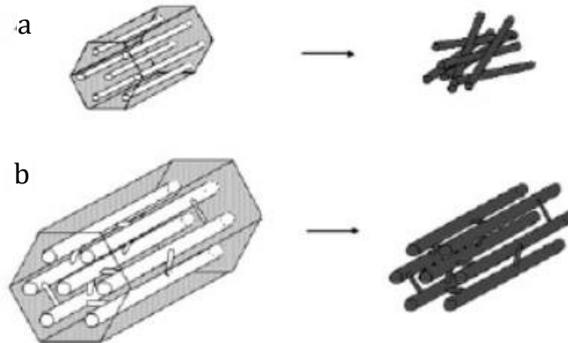
Dalam penelitian Joo et al. (2001), dimana sintesis karbon mesopori dilakukan dengan menggunakan impregnasi satu tahap, hasil yang diperoleh menunjukkan karakteristik pori yang cenderung rendah. Hasil ini dijelaskan oleh Joo et al. (2001) sebagai akibat dari terjadinya keluarnya prekursor karbon yang berlebihan selama impregnasi. Dalam banyak kasus, teknik sintesis karbon mesopori dengan menggunakan cetakan lunak melibatkan impregnasi prekursor karbon dalam satu tahap.

Sementara itu, Enteria et al. (2013) melakukan impregnasi satu tahap dalam sintesis karbon mesopori dengan menggunakan pati sebagai prekursor. Menurut Enteria et al. (2013), impregnasi satu tahap lebih disukai dibandingkan impregnasi dua tahap karena lebih efisien dalam hal waktu dan energi yang diperlukan. Namun, pengaruh dari impregnasi non-satu tahap dalam sintesis karbon mesopori masih jarang dikaji dan menjadi hal menarik untuk penelitian lebih lanjut.

Kesimpulannya, impregnasi dalam sintesis karbon mesopori memiliki pengaruh signifikan terhadap karakteristik pori dan struktur akhir. Teknik impregnasi satu tahap umumnya lebih disukai karena efisiensi waktu dan energi yang lebih tinggi, meskipun variasi dalam jenis impregnasi lainnya juga menawarkan peluang untuk eksplorasi lebih lanjut.

E. Kondisi Pelepasan Silika

Dalam sintesis karbon mesopori, beberapa jenis cetakan silika mesopori yang umum digunakan meliputi MCM-41, MCM-48, SBA-1, SBA-15, KIT, dan FDU (Ryoo et al., 2009; Joo et al., 2001; Vinu et al., 2009; Bo et al., 2009). Di antara cetakan-cetakan tersebut, SBA-15 memiliki popularitas yang lebih tinggi karena memiliki struktur mikropori yang lebih kompleks (Gambar 10). Struktur mikropori ini berperan dalam menjaga kestabilan mesopori selama proses sintesis karbon, terutama pada tahap pirolisis.



Gambar 10 Ilustrasi proses pelepasan silika dari: komposit karbon-silika (a) sampel tanpa mikropori penyangga dan (b) sampel dengan mikropori penyangga (Mario, 2009)

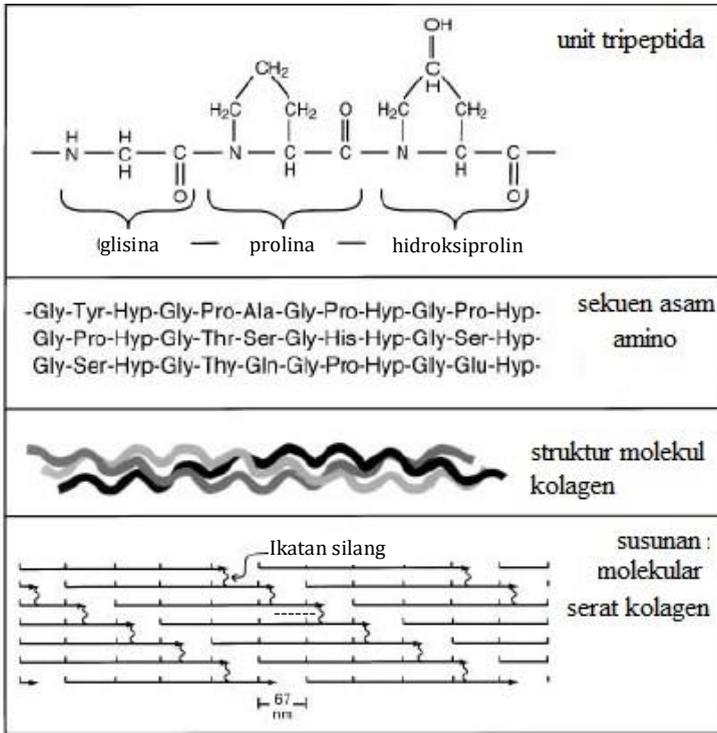
Penting untuk menjaga stabilitas silika mesopori agar pori-pori karbon tetap terbuka, walaupun ada risiko bahwa proses pelepasan silika bisa mengakibatkan penyumbatan pori karbon jika tidak diatur dengan baik. Joo et al. (2001) mencatat bahwa pelepasan silika menggunakan larutan NaOH pada suhu tinggi harus dilakukan dengan singkat untuk mencegah kerusakan pada kerangka karbon. Namun, sudut pandang ini berbeda dengan pendapat yang diutarakan oleh Bo et al. (2009), yang menyebutkan bahwa pelepasan silika pada suhu tinggi justru dapat merusak struktur karbon, terutama mikropori.

Alternatif yang lebih kuat seperti HF dapat digunakan untuk pelepasan silika, dan dapat dilakukan pada suhu kamar dengan durasi yang lebih lama (Bo et al., 2009). Meskipun begitu, dampak kondisi pelepasan silika terhadap karakteristik pori jarang sekali diselidiki secara rinci. Perbedaan pandangan antara Joo et al. (2001) dan Bo et al. (2009) memberikan bidang penelitian yang menarik untuk diteliti lebih lanjut. Oleh karena itu, dalam penelitian ini, dilakukan investigasi yang mendetail terkait dengan pengaruh waktu, suhu, dan konsentrasi pelarut silika terhadap karakteristik pori karbon.

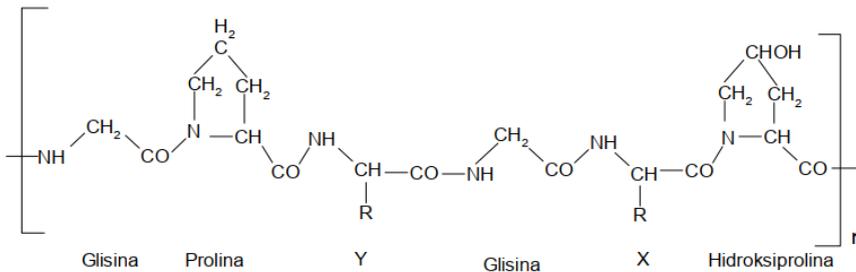
A. Ekstraksi Gelatin

Gelatin adalah hasil dari hidrolisis parsial kolagen yang berasal dari tulang atau kulit hewan. Dalam Gambar 11, kolagen terdiri dari unit tripeptida tropokolagen yang membentuk struktur batang dengan panjang sekitar 30 nm dan diameter sekitar 0,15 nm. Tropokolagen ini memiliki tiga unit polipeptida yang saling berpilin membentuk struktur heliks tiga lapis (triple helix) (Gorgieva dan Kokol, 2011). Panjang kolagen diukur dari N-terminal hingga C-terminal, sementara diameter diukur dari ketebalan pilinan. Gelatin berasal dari jenis kolagen dengan struktur tipe I. Konformasi triple helix pada kolagen tipe I dapat dipecah menjadi molekul yang lebih sederhana melalui pemecahan molekul kompleks, dimulai dari bagian telopeptida, dengan bantuan katalis seperti asam, basa, atau enzim.

Berdasarkan Ward dan Court (1977) serta Bestebroer et al. (2007), gelatin tersusun dari asam amino yang membentuk tripeptida dengan rumus glisinaprolina-Y atau glisina-X-hidroksiprolina, di mana X dan Y adalah jenis asam amino lainnya (lihat Gambar 2.12). Komposisi asam amino dalam gelatin mirip dengan kolagen, dengan kandungan sekitar 21% glisina, 12% prolina, 12% hidroksiprolina, dan sisa persentase lainnya terdiri dari berbagai jenis asam amino seperti asam glutamat, alanina, arginina, asam aspartat, lisina, serina, leusina, valina, isoleusina, hidroksilisina, metionina, histidina, dan tirosina. Berat molekul gelatin berkisar antara 10 hingga 200 kDa tergantung pada kondisi selama proses ekstraksi.



Gambar 11 Struktur kolagen (Gorgieva dan Kokol, 2011).

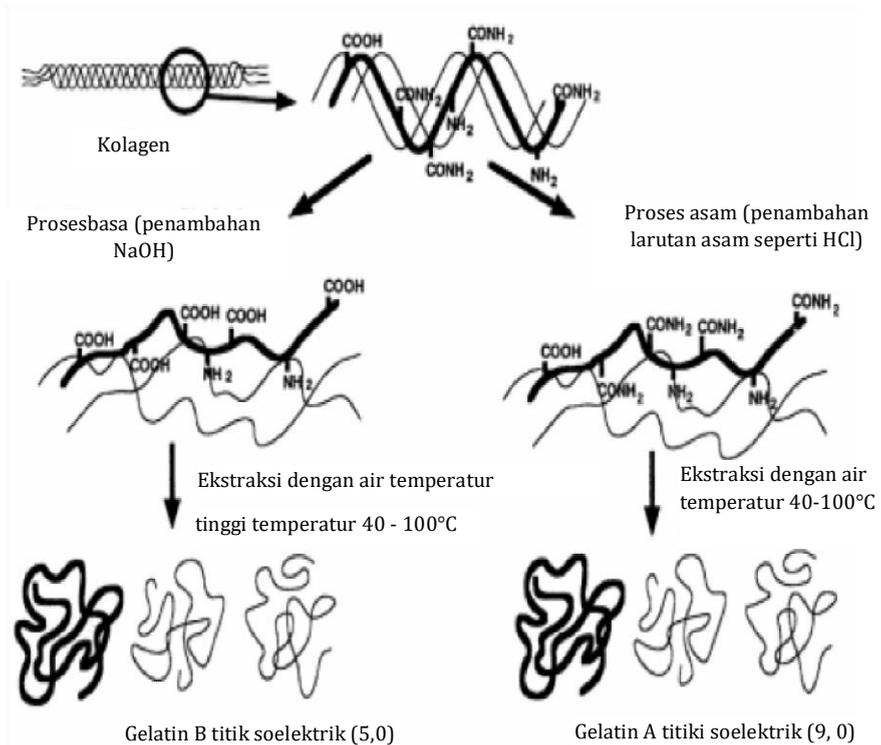


Gambar 12 Molekul Gelatin, X dan Y adalah jenis asam amino selain glisina, prolina dan hidroksiprolina (Bestebroer *et al.*, 2007)

Gambar 12 adalah pola susunan molekul asam amino gelatin. Karakter gelatin umumnya dilihat dari angka bloom yang mewakili kemampuan gelatin untuk membentuk gel yang berhubungan erat dengan kandungan asam amino, ukuran rantai protein, konsentrasi

dan berat molekul. Nilai bloom yang rendah adalah hasil proses pemutusan rantai polimer asam amino secara berlebihan yang menyebabkan kolagen kemudian terkonversi menjadi gelatin. Muatan asam amino pada gelatin dapat berubah tergantung komposisi dan media (pelarut) di sekitar gelatin (Bestebroer et al., 2007; Koli et al., 2005; Carey dan Hanley, 1990; Gorgieva dan Kokol, 2011; Gómez-Guillén et al., 2011).

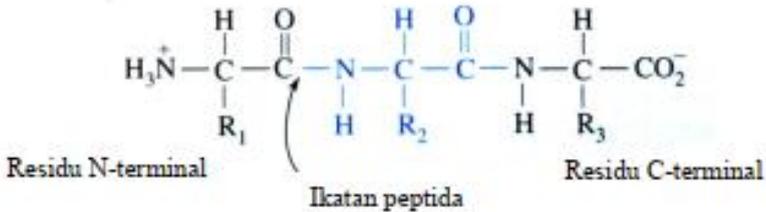
Secara umum gelatin dapat diekstraksi melalui 3 metode yaitu: asam, basa dan kombinasi asam-basa. Gambar 13 menunjukkan skema pembuatan gelatin yang membagi gelatin menjadi 2 jenis yaitu tipe A dan tipe B. Gelatin tipe A mempunyai titik isoelektrik pH 7-9 dihasilkan dari proses asam, sedangkan gelatin tipe B dengan titik isoelektrik pH 4-5 dihasilkan dari proses basa. Titik isoelektrik adalah pH dimana gelatin akan memiliki muatan negatif dan positif. Gelatin tipe A mengandung nitrogen 18-19% sedangkan tipe B mengandung nitrogen 14-17% (Ikada, 2002). Kandungan nitrogen gelatin tipe B lebih rendah dibanding tipe A karena proses basa menyebabkan rantai samping gugus amida terhidrolisis (Wolf, 2003).



Gambar 13 Ilustrasi proses ekstraksi metode asam dan basa (Ikada, 2002)

Penggunaan asam dan basa menghasilkan tipe-tipe gelatin yang berbeda, seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 13. Selama konversi dari kolagen menjadi gelatin, struktur triple helix pada kolagen terpecah menjadi komponen-komponen yang lebih kecil akibat rusaknya ikatan hidrogen dan ikatan hidrofobik (Wolf, 2003). Proses ini melibatkan pemutusan ikatan silang dan telopeptida pada kolagen oleh hidrolisis alkali sebelum akhirnya menjadi gelatin. Molekul-molekul prekursor gelatin dalam hal ini memiliki rantai polipeptida tunggal, dimer, dan trimer. Selama konversi kolagen menjadi gelatin, ikatan peptida juga akan terputus. Jika konversi dimulai dengan preparasi yang mempertahankan ikatan silang, maka hidrolisis ikatan peptida akan mengikuti satu mekanisme, dan hasilnya adalah molekul gelatin dengan banyak cabang struktur (Grobben et al., 2010).

Proses ekstraksi gelatin baik dengan metode asam maupun basa memerlukan waktu yang relatif lama karena infiltrasi asam atau basa berlangsung secara perlahan (Muyonga et al., 2009). Penggunaan asam dalam proses ekstraksi dapat mengakibatkan adanya sisa asam yang tertinggal dalam tulang, yang pada akhirnya dapat mempengaruhi laju denaturasi gelatin (Bestebroer et al., 2007).



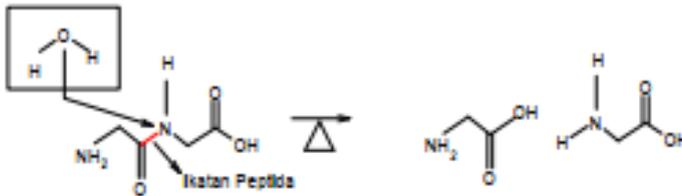
Gambar 14 Rantai polipeptida protein secara umum (Gorgieva and Kokol, 2011)

Gambar 14 menggambarkan sebuah rantai polipeptida yang terdiri dari tiga komponen utama: residu N-terminal dan C-terminal di kedua ujung, serta sebuah ikatan peptida yang menghubungkan berbagai asam amino. Asam amino dapat bergabung bersama melalui ikatan peptida, membentuk struktur mulai dari peptida, polipeptida, hingga protein yang lebih kompleks.

Pemutusan ikatan peptida terjadi ketika kolagen berinteraksi dengan air dan mengalami pemanasan pada suhu tertentu melalui mekanisme hidrolisis. Proses hidrolisis dimulai dengan preparasi kolagen yang berreaksi dengan asam atau basa. Preparasi ini bertujuan untuk mengubah kolagen menjadi gelatin. Biasanya, pelarut asam seperti HCl, H₂SO₄, dan CH₃COOH digunakan dalam preparasi, begitu juga dengan pelarut basa seperti NaOH.

Preparasi dengan menggunakan asam tidak mengakibatkan putusannya ikatan silang pada kolagen. Larutan asam sering dipilih karena dapat menyebabkan pengembangan (swelling) tulang lebih cepat daripada larutan basa. Larutan basa, walaupun membutuhkan waktu lebih lama untuk tahap pengembangan tulang, mampu memutus ikatan silang kovalen pada kolagen, sehingga proses ekstraksi menjadi lebih efisien. Hal ini terjadi karena putusannya ikatan silang kovalen, baik yang antar molekul maupun yang dalam satu molekul, akan mengurangi gaya adhesi internal antara serat-serat kolagen (Grobben et al., 2003).

Selama proses preparasi dengan basa, gugus amida pada asam amino glutamina dan asparagina terkonversi menjadi gugus karboksil dengan pelepasan amonia. Hal ini menyebabkan nilai titik isoelektrik pada gelatin tipe A menjadi rendah, yakni berkisar pH 4-5 (Gambar 15).



Gambar 15 Mekanisme hidrolisis ikatan peptida (Gorgieva and Kokol, 2011)

Gambar 15 mengilustrasikan reaksi hidrolisis ikatan peptida yang terjadi dengan pemanasan pada suhu tertentu. Pada reaksi ini, gugus -OH pada molekul air berinteraksi dengan atom karbon pada gugus karbonil (C=O) pada rantai polipeptida, membentuk gugus karboksilat. Selain itu, ion H⁺ akan bereaksi dengan atom nitrogen pada gugus amina dalam rantai polipeptida, menghasilkan dua molekul asam amino setelah terjadinya hidrolisis. Proses hidrolisis peptida atau protein dengan menggunakan asam menghasilkan campuran asam amino bebas. Setelah proses hidrolisis selesai, struktur protein akan berubah dan memiliki komposisi campuran asam amino yang berbeda-beda.

Proses ekstraksi gelatin melibatkan perendaman dalam pelarut asam atau basa, diikuti oleh hidrolisis pada suhu antara 40-100°C. Selama proses ini, kolagen mengalami transformasi dari bentuk rantai panjang triple helix yang tidak larut dalam air menjadi gulungan acak rantai tunggal α -helix yang dapat larut dalam air, yang kita kenal sebagai gelatin.

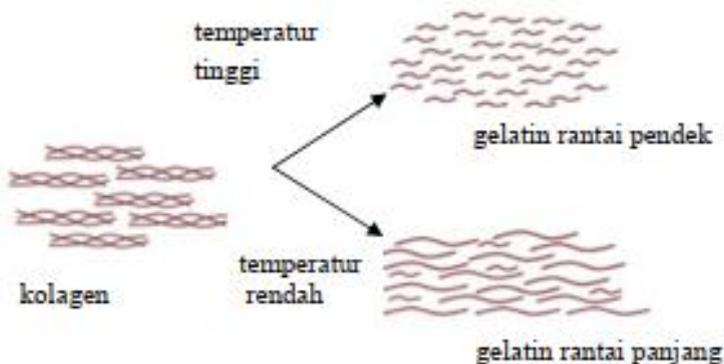
Metode ekstraksi yang menggunakan satu jenis pelarut dikenal sebagai metode tunggal. Namun, metode ini biasanya memerlukan waktu yang lama, sekitar 1-48 hari, baik itu menggunakan pelarut asam maupun basa. Muyonga et al. (2004) pertama kali menggabungkan kedua metode tersebut dalam penelitiannya, yang dikenal sebagai metode asam-basa. Hasil ekstraksi gelatin menggunakan metode asam-basa menghasilkan gelatin dengan sifat fisik dan kimia yang lebih baik dibandingkan dengan metode tunggal.

Metode asam-basa bekerja secara simultan dalam mendenaturasi kolagen menjadi gelatin. Keunggulan lain dari metode asam-basa adalah waktu ekstraksi yang lebih singkat, sehingga menghemat energi. Efek negatif yang mungkin ditimbulkan oleh asam dan basa dapat saling seimbangkan, sehingga metode ini menjadi pilihan yang lebih baik dalam mendapatkan gelatin berkualitas tinggi. Penjelasan mengenai ekstraksi gelatin ini menjadi dasar penting dalam memilih metode asam-basa sebagai teknik ekstraksi yang optimal.

B. Faktor-Faktor Yang Berpengaruh Dalam Ekstraksi Gelatin

1. Temperatur ekstraksi

Penelitian mengenai efek temperatur dan waktu ekstraksi terhadap struktur gelatin telah dilakukan oleh Kołodziejska *et al.* (2008) yang melakukan ekstraksi gelatin dari ikan. Hasil ekstraksi pada temperatur 70°C memiliki berat molekul yang lebih kecil dari pada temperatur 40°C. Kołodziejska *et al.* (2008) menyatakan bahwa ekstraksi temperatur tinggi menyebabkan kolagen mengalami kerusakan lebih banyak di sepanjang rantainya dibanding temperatur rendah. Hal ini menyebabkan kerusakan rantai kolagen terjadi berlebihan sehingga terjadi fragmentasi rantai menjadi rantai yang lebih pendek.



Gambar 16 Skema pemecahan fragmen kolagen menjadi gelatin (Muyonga *et al.*, 2004)

Gambar 16 adalah ilustrasi efek temperatur terhadap rantai gelatin. Muyonga *et al.* (2004) menyatakan bahwa pada temperatur tinggi (lebih dari 80°C), laju denaturasi sekaligus laju fragmentasi rantai meningkat tajam sedangkan temperatur rendah, kolagen cenderung terfragmentasi perlahan. Hal ini menyebabkan gelatin hasil ekstraksi suhu tinggi cenderung memiliki rantai yang lebih rendah dari hasil fragmentasi temperatur rendah.

Tabel 5 Komposisi asam amino dalam gelatin dari berbagai sumber

| Jenis asam amino | % | | |
|--------------------|------------|------------|-------------|
| | Kulit babi | Kulit sapi | Tulang sapi |
| Glisin | 26-30 | 26-27 | 28-33 |
| Prolin | 16-18 | 14-16 | 13-16 |
| Hidroksiprolin | 12-13 | 13-14 | 11-13 |
| Asam amino lainnya | 39-43 | 43-44 | 38-43 |

Gomez *et al.*, 2003

Tabel 5 menyajikan komposisi asam amino dalam gelatin yang dipengaruhi oleh sumbernya. Kandungan asam amino utama kolagen seperti glisina, prolina, dan hidroksiprolina dalam gelatin dari sumber tulang sapi cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan asam amino lainnya. Tingginya kandungan asam amino ini dalam kolagen tulang sapi berkontribusi pada intensitas kerangka amida, yang tercermin dalam persentase nitrogen dalam kolagen. Perbedaan komposisi asam amino juga dapat mempengaruhi berat molekul gelatin yang dihasilkan (Gomez *et al.*, 2003).

2. Faktor Katalis

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi proses ekstraksi gelatin adalah jenis katalis yang digunakan, baik dalam bentuk asam maupun basa. Dalam penelitian yang dilakukan oleh Ahmad dan Benjakul (2011) pada ekstraksi gelatin dari ikan, ditemukan bahwa penggunaan asam sebagai katalis dapat mempengaruhi rendemen ekstraksi. Hasil ekstraksi dengan menggunakan asam cenderung menghasilkan rendemen yang lebih rendah dibandingkan dengan perlakuan menggunakan basa. Hal ini disebabkan karena asam memiliki kemampuan untuk mengubah struktur rantai triple helix kolagen menjadi rantai tunggal.

Secara umum, rantai tunggal memiliki berat molekul yang lebih rendah dibandingkan dengan rantai triple helix. Pemecahan ikatan hidrogen dengan bantuan asam, terutama pada konsentrasi yang tinggi, dapat memicu pemutusan fragmen kolagen secara cepat. Hasil dari pemutusan ini adalah terbentuknya komponen α , β , dan γ yang sebelumnya merupakan bagian dari ikatan penstabil dalam triple helix. Akibatnya, rantai triple helix kolagen akan mengalami konversi menjadi rantai yang lebih pendek.

Penelitian yang dilakukan oleh Ward dan Courts (1977) juga menyatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam dan semakin lama waktu perendaman, maka akan semakin banyak ikatan hidrogen dan ikatan hidrofobik yang terpecah. Ikatan-ikatan ini adalah bagian dari struktur penstabil dalam triple helix. Seiring terpecahnya ikatan-ikatan ini, rantai triple helix akan menjadi lebih pendek dan terkonversi menjadi fragmen rantai α , β , dan γ .

Namun, perlu diperhatikan bahwa proses perendaman yang terlalu lama dapat mengakibatkan pelarutan kolagen secara berlebihan, yang pada akhirnya dapat mengurangi rendemen hasil ekstraksi. Oleh karena itu, waktu perendaman harus diatur dengan cermat agar pemecahan ikatan dan pelarutan kolagen terjadi secara optimal tanpa mengorbankan rendemen yang diinginkan.

Penelitian yang menginvestigasi efek penggunaan berbagai jenis asam terhadap struktur gelatin telah dilakukan oleh beberapa peneliti, termasuk Wang dan Regenstein (2009), Wang et al. (2008), serta Khiari et al. (2013). Penelitian-penelitian tersebut melibatkan penggunaan asam-asam seperti HCl, H₃PO₄, dan CH₃COOH dengan konsentrasi masing-masing sebesar 5%. Proses ekstraksi dimulai dengan pembentukan ossein yang kemudian diekstrak dengan air pada suhu 75°C selama 2 jam, diikuti oleh pengeringan menggunakan oven pada suhu 70°C selama 24 jam.

Hasil dari penelitian-penelitian ini menunjukkan bahwa rendemen gelatin yang diperoleh dari penggunaan HCl lebih tinggi dibandingkan dengan penggunaan jenis asam lainnya. Hal ini disebabkan oleh perbedaan laju hidrolisis kolagen yang dipengaruhi oleh konsentrasi ion H⁺ yang berbeda pada setiap jenis asam. Proses konversi kolagen menjadi gelatin sangat dipengaruhi oleh laju hidrolisis ini.

Penelitian yang dilakukan oleh Wang dan Regenstein (2010) menunjukkan bahwa gelatin yang diekstraksi menggunakan pelarut asam klorida 5% memiliki rendemen yang lebih tinggi (9,66%) dan massa molekul relatif yang lebih besar (305,586 gram/mol) dibandingkan dengan penggunaan asam lainnya. Selain itu, gelatin yang diekstraksi dengan asam klorida juga menunjukkan struktur serat yang lebih teratur berdasarkan hasil pengamatan dengan menggunakan SEM (Scanning Electron Microscopy).

Secara keseluruhan, penelitian-penelitian ini memberikan wawasan yang lebih mendalam tentang bagaimana penggunaan jenis asam tertentu dalam proses ekstraksi dapat mempengaruhi rendemen, massa molekul, dan struktur gelatin yang dihasilkan. Hal ini dapat menjadi pedoman dalam pemilihan metode ekstraksi yang sesuai untuk mendapatkan gelatin dengan sifat-sifat yang diinginkan.

3. Waktu Ekstraksi

Salah satu faktor penting yang signifikan dalam proses ekstraksi gelatin adalah waktu ekstraksi. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Kołodziejaska et al. (2008), laju denaturasi gelatin paling tinggi terjadi pada jam pertama dari proses ekstraksi. Pada jam-jam berikutnya, laju denaturasi gelatin mengalami penurunan namun tidak begitu signifikan sehingga tidak banyak mempengaruhi sifat fisik dan kimia gelatin. Kołodziejaska et al. (2008) juga mengemukakan bahwa jika ekstraksi dilakukan dalam waktu yang lebih lama, laju denaturasi gelatin cenderung semakin menurun. Dalam kondisi ini, terdapat kemungkinan terjadi efek reversibel di mana gelatin dapat berinteraksi kembali dengan kolagen dan membentuk agregat baik secara fisik maupun kimia.

Efek interaksi ini dapat mengakibatkan agregasi gelatin yang menghasilkan penurunan berat molekul gelatin serta perubahan sifat kimia lainnya. Oleh karena itu, pengendalian waktu ekstraksi menjadi krusial dalam mempertahankan sifat dan kualitas gelatin yang diinginkan.

Dengan mempertimbangkan seluruh informasi mengenai faktor-faktor yang mempengaruhi ekstraksi gelatin, dapat disimpulkan bahwa asam, temperatur, dan waktu memiliki peranan penting dalam memfasilitasi proses hidrolisis. Pengendalian ketiga faktor ini akan berkontribusi pada penghasilan gelatin dengan

spesifikasi dan karakteristik tertentu sesuai dengan tujuan dan kebutuhan aplikasi yang diinginkan.

C. Karakterisasi Fisik dan Kimia Gelatin

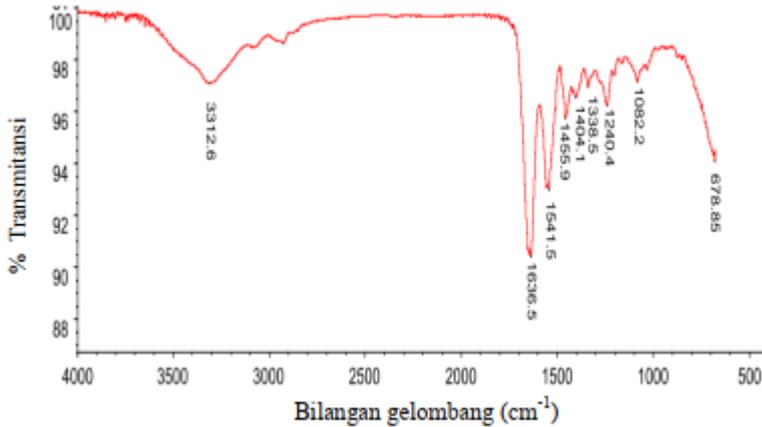
1. Spektrofotometer FTIR

Karakteristik khas gugus fungsi dalam gelatin yang dapat diamati melalui spektrofotometer FTIR telah diteliti oleh Gomes et al. (2003). Penelitian ini menunjukkan adanya serapan dalam beberapa daerah yang disebut sebagai amida I, amida II, amida III, amida A, dan amida B. Pengamatan terhadap kelima daerah serapan ini sering digunakan oleh peneliti untuk mengevaluasi proses ekstraksi gelatin. Detail mengenai daerah serapan ini disajikan dalam Tabel 6 dan dapat dilihat pada Gambar 17.

Pita serapan Amida I terletak dalam kisaran bilangan gelombang 1600-1700 cm^{-1} . Biasanya, pita ini digunakan untuk mengidentifikasi struktur sekunder dari protein dalam gelatin. Serapan ini dapat memberikan informasi mengenai konformasi molekul protein (Surewicz dan Mantasch, 1988; Muyonga et al., 2004; Hashim et al., 2010; Chys et al., 2011).

Pita serapan Amida II terjadi pada kisaran bilangan gelombang 1330-1560 cm^{-1} (Renugopalakrishnan et al., 1989; Fischer et al., 2005; Lagant et al., 1983). Sementara itu, pita serapan Amida III terletak pada kisaran bilangan gelombang 1200-1300 cm^{-1} (Free dan Lee, 1996).

Pengamatan terhadap serapan-serapan ini melalui spektrofotometer FTIR memberikan wawasan mengenai struktur dan karakteristik gelatin yang diekstraksi serta memberikan pemahaman mengenai berbagai gugus fungsi yang ada dalam molekul gelatin.

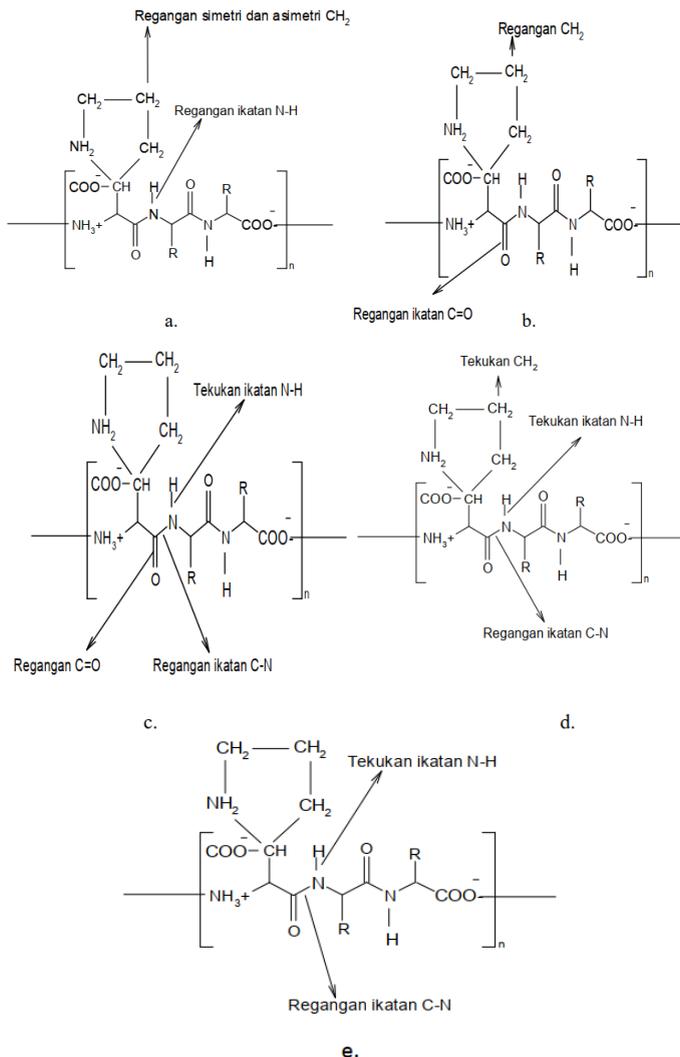


Gambar 17 Spektra FTIR gelatin tulang ikan hasil penelitian Liu *et al.* (2009)

Tabel 6 Posisi puncak spektra FTIR pada gelatin

| Area | ν (cm ⁻¹) | Karakter gugus | Sumber |
|-----------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Amida A | 3300- | Regangan N-H | Said dan |
| | 3623 | Regangan CH ₂ asimetrik | Babu(2001) |
| | 2923- | Regangan CH ₂ simetrik | Abe dan Krim |
| | 2985 | | (1972) |
| | 2355- | | Abe dan Krim |
| Amida B | 2853 | | (1972) |
| | 2800- | Regangan C=O dan CH ₂ | Jackson <i>et al.</i> |
| Amida I | 3000 | | (1995) |
| | 1636- | Regangan C=O atau ikatan | Jackson <i>et al.</i> |
| Amida II | 1666 | hidrogen berpasangan | (1995) |
| | | dengan | |
| | | COO- | |
| | 1540- | N-H berpasangan dengan | Renugopalakrishn |
| | 1558 | regangan C-N CH ₂ dari | an <i>et al.</i> (1989) |
| Amida III | 1450- | Prolin | Jackson <i>et al.</i> |
| | 1458 | Regangan N-H | (1995) |
| | 1335- | | Abe dan Krim |
| | 1345 | | (1972) |
| Amida III | 1200- | Regangan C-O | Jackson <i>et al.</i> |
| | 1300 | Regangan tulang punggung | (1995) |

| Area | ν (cm ⁻¹) | Karakter gugus | Sumber |
|---------|---------------------------|--------------------------|--------------|
| 1001- | | gelatin | Abe dan Krim |
| 1127 | | Regangan tulang punggung | (1972) |
| 660-866 | | gelatin | Abe dan Krim |
| | | | (1972) |



Gambar 18. Ikatan-ikatan yang diwakili oleh pita: a. Amida A; b. Amida B; c. Amida I; d. Amida II dan e. Amida III (Residu pertama prolina)

Gambar 18 menggambarkan representasi spektra FTIR yang terlihat pada Gambar 17. Pita Amida I terletak pada rentang bilangan gelombang 1600-1700 cm^{-1} , sedangkan pita Amida II memiliki serapan spesifik pada bilangan gelombang 1330-1560 cm^{-1} (Renugopalakrishnan et al., 1989; Fischer et al., 2005; Lagant et al., 1983).

Pita Amida I, menurut penjelasan Hashim et al. (2010), mewakili regangan ikatan rangkap karbonil ($\text{C}=\text{O}$) dan melibatkan kontribusi tekukan ikatan N-H serta regangan ikatan C-N. Di sisi lain, pita Amida II digunakan untuk mendeteksi keberadaan struktur α -heliks dan lembaran β . Serapan pada pita Amida II, menurut Hashim et al. (2010), menggambarkan vibrasi deformasi ikatan N-H, sementara menurut Fischer et al. (2005) dan Lagant et al. (1983), serapan dalam rentang 1200-1500 cm^{-1} merepresentasikan deformasi ikatan CH_2 , yang umumnya terkait dengan vibrasi gugus fungsi pada asam lemak, polisakarida, dan turunan fosfat.

Pita Amida III, yang spesifik pada bilangan gelombang 1200-1300 cm^{-1} (Free dan Lee, 1996), mewakili tekukan ikatan N-H, regangan C-O, serta regangan tulang punggung struktur secara keseluruhan.

Semua jenis pita Amida ini dapat digunakan sebagai indikator struktur gelatin. Investigasi yang lebih mendalam terhadap struktur gelatin dapat dilakukan melalui teknik SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) dan NMR (Nuclear Magnetic Resonance), yang memungkinkan analisis detil tentang susunan dan interaksi molekular dalam gelatin.

2. Elektroforesis

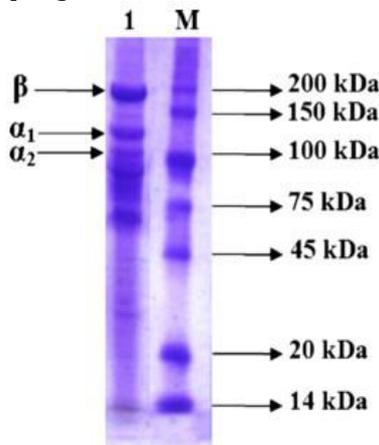
Elektroforesis digunakan untuk menentukan distribusi berat molekul gelatin. Teknik ini sering disebut sebagai SDS-PAGE, yang menggunakan sodium dodecyl sulfate-gel poliakrilamida. Distribusi berat molekul gelatin terkait dengan panjang rantai asam amino di dalamnya. SDS-PAGE adalah metode elektroforesis yang mengandalkan aliran listrik untuk memisahkan biomolekul protein dalam gel poliakrilamida.

Dalam SDS-PAGE, gel poliakrilamida berperan sebagai fase diam yang berfungsi menyaring dan memisahkan protein berdasarkan berat molekulnya. Aliran listrik pada fase bergerak membawa protein menuju elektroda berlawanan. Larutan penyangga diperlukan untuk

menjaga kestabilan pH dan kondisi elektroforesis. Pada ujung elektroforesis, terdapat elektroda positif dan negatif yang mendorong aliran listrik melalui gel.

Protein dalam sampel diberi sodium dodecyl sulfate (SDS), sebuah surfaktan yang membuat protein memiliki muatan negatif sebanding dengan berat molekulnya. Hal ini menyebabkan protein bermuatan negatif yang dihasilkan dari SDS-PAGE memiliki perbandingan muatan terhadap berat molekul yang hampir sama, sehingga pemisahan terjadi terutama berdasarkan berat molekul.

Protein dengan berat molekul lebih kecil akan bergerak lebih cepat melalui gel dan mencapai elektroda berlawanan lebih awal, sedangkan protein dengan berat molekul lebih besar akan bergerak lebih lambat dan mencapai elektroda kemudian. Hasil elektroforesis ini dapat dilihat sebagai pola pita-pita pada elektroforegram, yang merepresentasikan protein-protein dengan berat molekul yang berbeda dalam sampel gelatin.



Gambar 19 Hasil elektroforesis gelatin hasil penelitian Zarai *et al.* (2012).

Gambar 19 menampilkan distribusi ukuran molekul gelatin menurut penelitian oleh Zarai *et al.* (2012). Pola karakteristik dari distribusi berat molekul gelatin umumnya terdiri dari dua pita, yaitu pita α_1 dan α_2 pada kisaran berat molekul 20-120 kDa, serta pita β pada kisaran 150-200 kDa. Proses ekstraksi gelatin mempengaruhi panjang rantai polipeptida dan sifat fungsional gelatin. Berat molekul

gelatin dipengaruhi oleh berbagai faktor selama proses ekstraksi, seperti konsentrasi asam, suhu, dan durasi ekstraksi.

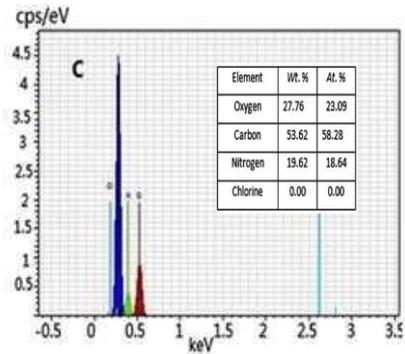
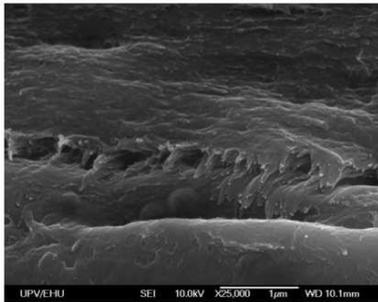
Ketika berat molekul gelatin semakin besar, maka panjang rantai asam aminonya juga semakin panjang. Ini juga berdampak pada sifat fungsional gelatin, terutama tingkat kekuatan gel yang diukur dengan nilai bloom. Nilai bloom mengindikasikan kekuatan gelatin untuk membentuk gel. Semakin tinggi nilai bloom, semakin kuat gelatin dalam membentuk gel. Faktor-faktor yang memengaruhi berat molekul gelatin ini sejalan dengan nilai bloom dan sifat fungsional gelatin secara umum.

Ketika sifat fungsional dan sifat kimia gelatin dianalisis, berat molekul menjadi salah satu indikator penting dalam menentukan kualitas dan aplikasi potensial gelatin. Oleh karena itu, pemahaman tentang distribusi ukuran molekul gelatin dan bagaimana faktor-faktor ekstraksi memengaruhi hal ini penting dalam menghasilkan gelatin dengan sifat-sifat yang diinginkan.

3. SEM-EDAX

Pengamatan struktur mikro gelatin penting dilakukan untuk memahami dampak dari proses preparasi dan kondisi ekstraksi terhadap agregasi gelatin. Agregasi gelatin memberikan informasi tentang sifat fisik dan kimia gelatin secara keseluruhan. Metode yang umum digunakan untuk mengamati struktur mikro gelatin adalah SEM-EDAX. Gambar 20 menunjukkan hasil pengamatan SEM gelatin yang merepresentasikan struktur mikro permukaan gelatin. EDAX pada SEM memberikan gambaran tentang komponen elemen yang terdapat dalam gelatin, seperti karbon, nitrogen, oksigen, atau unsur lain yang mungkin terkandung dalam gelatin. Contoh analisis EDAX dapat dilihat pada Gambar 20.

Hasil penelitian oleh Mondragon et al. (2015) menyajikan komposisi utama gelatin komersial, di mana gelatin terdiri dari oksigen sebanyak 27,8%, karbon sebanyak 53,6%, dan nitrogen sebanyak 19,6%. Informasi ini memberikan gambaran mengenai komposisi unsur utama dalam gelatin dan dapat digunakan sebagai acuan dalam menganalisis sifat fisik dan kimia gelatin dari berbagai sumber dan kondisi ekstraksi.



a.

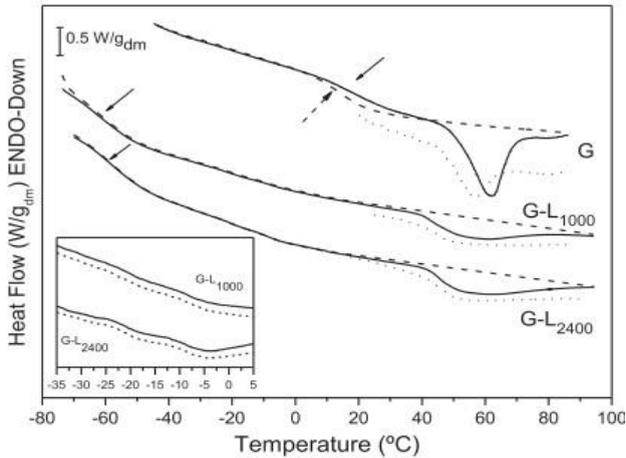
b.

Gambar 20 Profil dari : a.SEM, b. EDAX gelatin komersial oleh Mondragon *et al.* (2015)

Gambar 20 adalah hasil SEM gelatin komersial pengamatan dari Mondragon *et al.* (2015). Karakter khas gelatin komersial menurut pengamatan SEM adalah terbentuknya helai-helai agregat yang menyerupai lelehan lilin. Menurut Mondragon *et al.* (2015), helaian gelatin pada SEM menunjukkan terbentuknya rantai α -heliks selama proses ekstraksi. Ketebalan helai mewakili tingkat agregasi yang dipengaruhi oleh kondisi metode preparasi yang digunakan (Mondragon *et al.*, 2015).

4. DTA

Karakter gelatin sebagai protein teramati pada kurva DTA. Adanya fenomena transisi gelas (*glass transition*) adalah petunjuk awal untuk membedakan material polimer protein dan non protein polimer. Hal ini didasarkan pada kondisi polimer yang meleleh pada pemanasan tertentu membentuk fase mirip gelas yang padat tapi rapuh.



Gambar 2.20 Kurva DTA gelatin (G) dan G-L (gelatin-lignin) (Nunez-flores *et al.*, 2013)

Transisi gelas pada gelatin menggunakan DTA (Gambar 2.20) teramati pada temperatur 20-100°C (Nunez-flores *et al.*, 2013). Pada DTA kisaran temperatur tinggi (200-900°C) digunakan untuk mengamati proses dekomposisi molekul polimer (Muyonga *et al.*, 2009). Hasil pengamatan dekomposisi molekul dapat dikonfirmasi dengan hasil analisis elemen oleh EDAX atau pengamatan gugus fungsi oleh FTIR.

D. Gelatin Sebagai Prekursor Karbon

Penelitian yang dilakukan oleh Kirk dan Othmer (1983) mengenai kandungan karbon yang signifikan dalam gelatin, sekitar 50,5%, telah memicu minat beberapa peneliti untuk mengubah gelatin menjadi bahan karbon. Ge *et al.* (2008) menggunakan gelatin sebagai prekursor untuk mensintesis karbon mikrosferik. Dalam penelitian ini, gelatin mengalami pirolisis pada suhu 1000°C selama 6 jam dalam aliran nitrogen dengan kecepatan pirolisis 5°C/menit. Hasil sintesis berupa karbon mikropori dengan morfologi spons berbentuk sferik yang kemudian diaktivasi melalui oksidasi asam untuk menambah gugus fungsi aktif dalam proses adsorpsi.

Gelatin juga telah dimanfaatkan oleh Yang *et al.* (2011) sebagai cetakan dalam sintesis silika mesopori. Yang *et al.* (2011) menggunakan gelatin, dodesil amin, dan tetraetil ortosilikat

(prekursor silika) dalam reaksi sintesis untuk menghasilkan silika mesopori dengan morfologi spons dan struktur berbentuk "popcorn" dengan luas permukaan 500 m²/g dan ukuran pori 3-5 nm. Penambahan gelatin mempengaruhi pembentukan morfologi silika. Gelatin berperan dalam mengaktifkan proses kondensasi prekursor silika melalui ikatan hidrogen atau interaksi elektrostatis dari gugus -NH₃⁺ atau gugus COO⁻ pada rantai peptida dengan spesies silanol. Selain itu, gelatin juga berperan dalam proses pertumbuhan inti silika hingga agregasi partikel silika terbentuk. Yang et al. (2011) menunjukkan bahwa agregasi rantai gelatin memiliki peran penting dalam pembentukan morfologi material mesopori tersebut.

Penelitian mengenai pemanfaatan gelatin sebagai prekursor karbon juga telah dilakukan oleh Hsu et al. (2007) untuk mensintesis karbon mesopori. Dalam penelitian ini, gelatin digunakan oleh Hsu et al. (2007) sebagai agen multifungsi, berfungsi sebagai surfaktan sekaligus prekursor karbon.

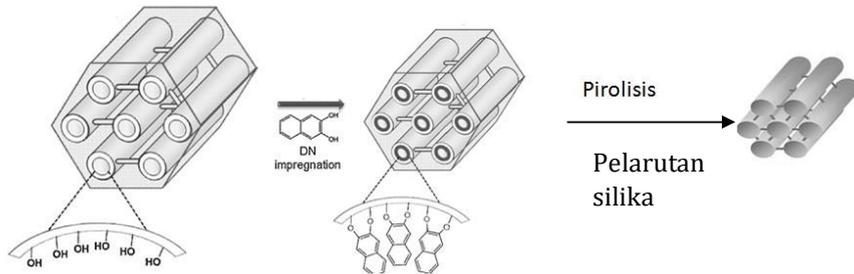
Hsu et al. (2007) memilih gelatin karena memiliki gugus amin yang memiliki afinitas kuat terhadap larutan silikat melalui ikatan hidrogen. Interaksi ini diharapkan mampu menghasilkan karbon mesopori dengan struktur yang teratur. Dalam metodenya, Hsu et al. (2007) mencampurkan gelatin dan fenol formaldehid dalam etanol, kemudian ditambahkan larutan silikat sambil diaduk selama 1 jam. Campuran tersebut dikeringkan pada suhu 100°C dan kemudian dipirolisis pada suhu 1000°C selama 2 jam. Proses pelepasan silika dilakukan dengan melarutkan komposit dalam larutan 6,0% HF.

Hasil sintesis menunjukkan karbon mesopori dengan porositas yang tinggi, memiliki luas permukaan sebesar 1080 m²/g, dan distribusi ukuran pori yang melebar pada rentang 2-5 nm. Namun, hasil gambar TEM juga menunjukkan kerusakan struktur di sebagian besar permukaan karbon. Menurut Hsu et al. (2007), hal ini terjadi karena proses miselisasi yang tidak sempurna dan interaksi antara prekursor karbon dengan surfaktan yang kurang kuat. Penyebab lainnya bisa jadi karena rasio prekursor karbon dan surfaktan yang kurang tepat atau melebihi batas tertentu (Jun et al., 2001). Dari penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa gelatin yang digunakan berfungsi sebagai prekursor karbon sekunder dan juga sebagai cetakan lunak dalam pembentukan struktur mesopori. Berreta (2009) juga mengemukakan bahwa meskipun setiap molekul organik memiliki potensi sebagai prekursor karbon, sifat khas dari masing-

masing molekul organik menuntut perlakuan yang berbeda agar proses infiltrasi dan sintesis berlangsung secara optimal.

E. Interaksi Antara Cetakan Dan Prekursor Karbon

Interaksi antara cetakan dan prekursor karbon sangat penting karena berperan besar dalam fase pembentukan pori. Stabilitas interaksi antara cetakan dan prekursor akan mencegah kerusakan struktur pori akibat faktor perlakuan panas, asam maupun kelembapan maupun reaksi-reaksi di luar proses sintesis. Interaksi antara cetakan dan prekursor menurut Berreta (2009) terbagi dalam 4 jenis meskipun berasal dari berbagai cetakan dan prekursor yang berbeda-beda. Macam-macam jenis interaksi tersebut adalah gaya elektrostatis, ikatan hidrogen, ikatan hidrogen dan gaya elektrostatis dan ikatan kovalen.



Gambar 21 Ilustrasi interaksi antara prekursor karbon dengan silika sebagai cetakan. (kondisi reaksi: prekursor karbon= dihidroksi naftalen, katalis = asam sulfat, temperatur impregnasi 100°C, 6 jam lalu 160°C, 6 jam, pirolisis 950°C, 3 jam, N₂ (Vigon *et al.*, 2012)

Penelitian oleh Vigon *et al.* (2012) mengenai pembentukan karbon mesopori dengan menggunakan dihidroksinaftalen sebagai prekursor karbon dan SBA-15 sebagai cetakan, memberikan gambaran yang lebih mendalam tentang interaksi antara cetakan dan prekursor karbon dalam sintesis material mesopori. Dalam penelitian ini, dihidroksinaftalen yang memiliki gugus -OH berinteraksi dengan matrik silika yang juga memiliki gugus hidroksil melalui ikatan hidrogen. Interaksi ini membantu pengisian dan pengendapan prekursor karbon ke dalam matrik SBA-15, yang pada gilirannya mencegah keruntuhan struktur selama proses dehidrasi. Setelah pirolisis dan pencucian dengan HF, material karbon mesopori terbentuk.

Berikut adalah beberapa jenis interaksi yang dapat terjadi antara cetakan dan prekursor karbon, berdasarkan penjelasan Anda.

1. Gaya Elektrostatis: Interaksi ini terjadi ketika cetakan dan prekursor karbon memiliki muatan listrik yang berbeda tanda. Jika muatan keduanya sama, gaya elektrostatis masih dapat terjadi melalui mediator ion lain. Gaya elektrostatis dapat mempengaruhi penempatan dan distribusi prekursor dalam cetakan
2. Ikatan Hidrogen: Interaksi ini terjadi ketika cetakan dan prekursor karbon memiliki gugus yang dapat membentuk ikatan hidrogen, seperti gugus -OH. Interaksi ini membantu pengendapan prekursor dalam matrik cetakan, mencegah keruntuhan struktur selama proses sintesis.
3. Ikatan Hidrogen dan Gaya Elektrostatis: Interaksi ini terjadi ketika kedua jenis interaksi di atas berjalan bersamaan. Kombinasi ini dapat mempengaruhi pengaturan prekursor dalam cetakan secara lebih kompleks.
4. Interaksi Kovalen: Interaksi ini melibatkan pembentukan ikatan kovalen antara cetakan dan prekursor karbon. Interaksi kovalen bisa memberikan stabilitas yang lebih tinggi pada struktur mesopori yang terbentuk.

Penting untuk memahami jenis interaksi yang terjadi karena ini akan mempengaruhi distribusi dan karakteristik pori pada material mesopori yang terbentuk. Penelitian-penelitian seperti yang Anda sebutkan menggambarkan bagaimana interaksi antara cetakan dan prekursor karbon, terutama dengan menggunakan gelatin, dapat memainkan peran kunci dalam membentuk struktur material mesopori dengan sifat dan karakteristik yang diinginkan.

A. Kinetika Adsorpsi DBT

Dibenzotiofen (DBT) adalah salah satu senyawa organosulfur yang memiliki struktur dua cincin benzena yang bergabung di pusat cincin tiofen. Senyawa ini umumnya ditemukan dalam jumlah yang cukup signifikan dalam fraksi berat minyak bumi. Penelitian oleh Mossner et al. (1999) mengungkapkan dimensi molekular DBT yang terukur melalui indeks retensi dalam kromatografi gas, yakni sekitar 1,16 nm x 0,75 nm x 0,41 nm. Dengan kata lain, dalam konteks aplikasi adsorpsi DBT, diperlukan adsorben dengan dimensi pori pada skala meso.

Babich dan Moulijn (1990) seperti yang dikutip dalam Gangwal (2011), telah melakukan telaah pustaka mengenai pengembangan adsorben untuk senyawa sulfur dalam bahan bakar cair. Mereka menyatakan bahwa pemisahan senyawa sulfur dapat dilakukan berdasarkan perbedaan polaritas, karena senyawa sulfur memiliki sifat polaritas yang lebih tinggi dibandingkan dengan hidrokarbon. Namun, kapasitas adsorpsi mikropori karbon aktif memiliki batasan tertentu. Gangwal (2011) menguraikan beberapa kriteria umum yang diperlukan pada adsorben yang efektif dalam menangkap senyawa sulfur aromatik, termasuk DBT. Kriteria ini melibatkan memiliki aktivitas yang tinggi, kemampuan untuk mengurangi kadar senyawa sulfur hingga di bawah 10 ppm, memiliki kapasitas adsorpsi sulfur yang signifikan (minimal 1g S/100g adsorben), tanpa memerlukan pemanasan eksternal, memiliki eksotermisitas rendah, menunjukkan perubahan warna setelah adsorpsi sulfur terjadi, memiliki sifat tahan terbakar, dapat disintesis dengan mudah dalam jumlah besar, dapat diregenerasi, ekonomis, tidak beracun, dan bisa digunakan ulang.

Sejumlah peneliti telah menggunakan material dengan struktur mesopori dan mikropori dalam proses adsorpsi DBT, yang hasil performanya kemudian dirangkum sebagai berikut.

Tabel 7 Perbandingan porositas dan kapasitas adsorpsi CMK-3 dan CMK-5

| Adsorben | Sbet (m ² /g) | d (nm) | Vpori(cm ³ /g) | q _{maks} (mg DBT/g) |
|----------|--------------------------|--------|---------------------------|------------------------------|
| CMK-3 | 947,00 | 3,00 | 1,02 | 62,50 |
| CMK-5 | 1312,00 | 3,30 | 1,18 | 125,00 |

Tabel 8 Perbandingan kapasitas adsorpsi DBT pada berbagai adsorben

| Adsorben | Pelarut | q _{maks} (mg DBT/g) | Referensi |
|---|-----------|------------------------------|-------------------------------|
| Karbon aktif fiber | n-heksan | 46,9 | Kumagai <i>et al.</i> (2010) |
| Karbon aktif granol | n-heksan | 40,5 | Kumagai <i>et al.</i> ((2010) |
| Karbon aktif Cu(I)-Y-zeolit) | n-oktan | 13,4 | Bu <i>et al.</i> (2012) |
| Karbon aerogel | n-heksana | 15,0 | Kim <i>et al.</i> (2006) |
| Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | campuran | 3,4 | Kumagai <i>et al.</i> (2001) |
| Alumina aktif | campuran | 21,0 | Ryoo <i>et al.</i> (2001) |
| Ag/MCM-41 | n-oktan | 20,5 | Yang <i>et al.</i> (2012) |
| CMK-5 | n-oktan | 65,0 | Nejad <i>et al.</i> (2013) |
| Karbon mesopori | n-heksana | 21,7 | Ania <i>et al.</i> (2006) |
| Karbon mesopori-Co | n-heksana | 50,1 | Ania <i>et al.</i> (2007) |

Tabel 7 dan 8 memperlihatkan perbandingan kapasitas adsorben mikro dan mesopori, termasuk jenis karbon dan non-karbon, terhadap adsorpsi DBT. Secara keseluruhan, penelitian yang dilakukan oleh Ania et al. (2007) mengindikasikan bahwa adsorben mesopori memiliki kapasitas adsorpsi DBT yang lebih tinggi dibandingkan dengan adsorben mikropori. Fenomena ini dapat dijelaskan oleh ukuran pori yang lebih besar pada material mesopori, memungkinkan molekul DBT untuk tertangkap dengan lebih efektif. Hasil dari penelitian oleh Nejad et al. (2013) juga mendukung hal ini,

dimana dalam kasus karbon mesopori CMK-5, kapasitas adsorpsi maksimum terhadap DBT mencapai 125 mg DBT per gram adsorben. Informasi ini menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi DBT dipengaruhi oleh porositas dari adsorben tersebut.

Studi yang dilakukan oleh Gangwal (2011) mengungkapkan bahwa keberadaan spesies oksigen, sulfur, dan fosfor pada matriks karbon secara signifikan meningkatkan kapasitas dan selektivitas dalam penangkapan DBT. Bu et al. (2011) melaporkan bahwa modifikasi karbon mesopori dengan reagen tertentu, seperti amonia, secara signifikan meningkatkan kapasitas adsorpsi melalui penggunaan gugus amina dan peningkatan porositas. Oleh karena itu, performa adsorpsi DBT secara umum dapat ditingkatkan dengan mengubah porositas permukaan dan menginkorporasi gugus fungsi atau spesies logam.

Dalam memodelkan kinetika adsorpsi, terdapat dua pendekatan utama yang digunakan: berdasarkan konsentrasi adsorbat dalam larutan dan konsentrasi adsorbat dalam fase padat adsorben. Penentuan kapasitas adsorpsi sering kali berfokus pada kondisi isothermal, di mana adsorpsi terjadi pada suhu konstan. Model isothermal umum yang digunakan adalah model Langmuir dan Freundlich. Model Langmuir menjelaskan adsorpsi monolayer, dan persamaan model Langmuir biasanya digunakan untuk menggambarkan fenomena ini.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{X_m K_L C_e} + \frac{1}{X_m}$$

$$E_{ads} = -\Delta G^0 = RT \ln K$$

Dengan q_e adalah konsentrasi adsorbat dalam keadaan setimbang (mol/g), C_e adalah konsentrasi adsorbat dalam fasa cair (mol/L), X_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mol/g) dan K_L adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi (L/mol). Jika dihubungkan dengan termodinamika yang secara umum mengamati energi atau panas serta perubahan keadaan awal dan akhir reaksi maka perubahan energi reaktan bisa dipandang sama dengan produk reaksi jika berlangsung dalam kesetimbangan. Jika model adsorpsi dianggap reaksi kesetimbangan maka energi adsorpsi (E_{ads}) setara dengan perubahan energi bebas Gibbs ($-\Delta G^0$). Konstanta Langmuir dari isotherm adsorpsi dapat digunakan untuk menghitung perubahan

energi bebas Gibbs mengikuti Persamaan 2 sehingga proses adsorpsi dapat dikaji dari segi termodinamika.

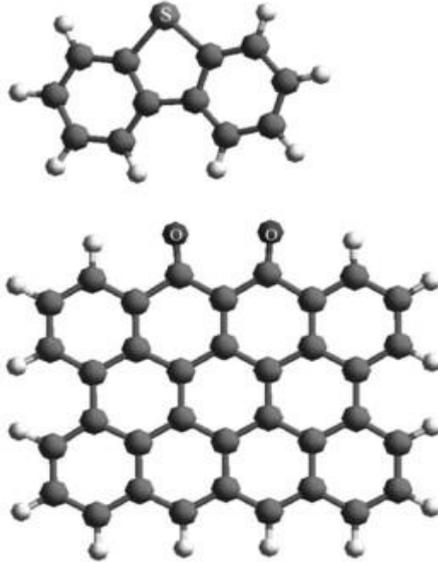
B. Faktor-Faktor Yang Memengaruhi Kapasitas Adsorpsi DBT

1. Porositas Adsorben

Dalam tinjauan literatur tentang proses desulfurisasi senyawa sulfur seperti DBT dalam minyak bumi, Gangwal (2011) menjelaskan bahwa kapasitas adsorpsi senyawa sulfur tergantung pada dua faktor utama: porositas dan gugus fungsi dari adsorben. Senyawa sulfur dalam minyak bumi memiliki beragam bentuk dan ukuran. Beberapa contoh senyawa sulfur yang dapat ditemukan dalam minyak bumi termasuk tiofen, dibenzotiofen, dimetil tiofen, dan dimetilbenzotiofen. Ukuran senyawa sulfur dalam minyak bumi biasanya berkisar antara 0,5 hingga 2,0 nm (Mosnerr, 1999). Karena variasi ukuran ini, adsorben yang digunakan harus memiliki ukuran pori lebih besar dari 2 nm agar mampu menyerap senyawa sulfur ke dalam pori tersebut. Dengan demikian, ketersediaan pori berukuran besar akan secara otomatis meningkatkan kapasitas adsorpsi senyawa sulfur.

2. Gugus Fungsi Pada Adsorben

Gugus fungsi pada karbon secara umum dapat dilihat pada spektrofotometer FTIR karbon. Shinn (1984) melaporkan bahwa karbon memiliki gugus lakton, fenol, karboksilat, hidroksil, ikatan rangkap karbon, eter, ester dan beberapa gugus hidroksil yang tersebar di seluruh permukaan. Penjelasan tentang interaksi gugus aktif karbon mesopori saat adsorpsi DBT dijelaskan berikut.



Gambar 23 Model geometri dibenzotiofen pada grafitoksida karbon (Wang *et al.*, 2011)

Gambar 23 adalah ilustrasi interaksi dibenzotiofen dengan karbon. Wang *et al* (2009) memberikan suatu model interaksi antara molekul DBT dengan karbon melalui grafitoksida. Grafitoksida pada karbon yang umumnya banyak terdapat gugus karboksil yang merupakan agen pengikat sulfur pada dibenzotiofen karbon (Wang *et al.*, 2011). Hal ini terjadi karena afinitas oksigen pada grafitoksida sangat kuat dalam membentuk ikatan fisik dengan spesi sulfur. Pada karbon mikropori, interaksi ini hanya akan terjadi dipermukaan karbon. Interaksi ini dapat terjadi dalam pori utama jika dibenzotiofen mempunyai akses masuk melalui mulut pori berukuran lebih besar dari ukuran dibenzotiofen.

3. Regenerasi

Dalam konteks pemanfaatan material dalam lingkungan industri, kemampuan regenerasi material menjadi aspek penting. Dalam kasus pemanfaatan karbon mesopori dalam adsorpsi DBT, beberapa penelitian telah melakukan regenerasi adsorben ini dengan menggunakan metode pencucian dan pemanasan.

Metode pencucian telah terbukti efisien dalam hal pemakaian energi. Namun, metode pemanasan dianggap lebih efektif dalam mengatasi permasalahan regenerasi. Metode pemanasan mampu menghilangkan semua senyawa sulfur yang teradsorpsi pada permukaan adsorben, seiring dengan pemanasan yang dilakukan (Nejad et al., 2013).

Ekstraksi Gelatin dari Tulang Sapi

Pada buku ini, proses ekstraksi gelatin dilakukan dengan menggunakan metode kombinasi asam-basa. Konversi tulang sapi menjadi gelatin memiliki tingkat keberhasilan yang terkait dengan perlakuan awal dan proses ekstraksi. Faktor-faktor yang memengaruhi proses ini meliputi temperatur, waktu, serta konsentrasi asam atau basa yang digunakan. Dalam konteks penelitian ini, peran serta pengaruh ketiga faktor ini akan dianalisis lebih lanjut.

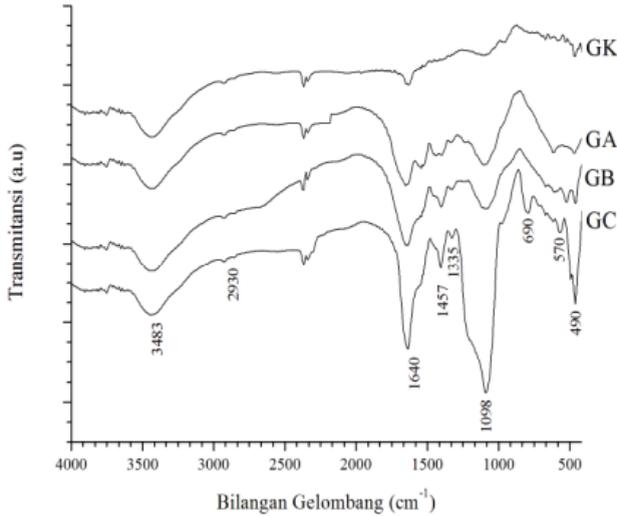
A. Pengaruh Temperatur Ekstraksi

Pada penelitian ini, dampak dari variasi temperatur terhadap ekstraksi gelatin dari tulang sapi dieksplorasi. Proses ekstraksi dilakukan menggunakan HCl 3% selama 2 jam pada tiga suhu berbeda, yaitu 45°C, 65°C, dan 75°C. Sampel-sampel ini diberi kode sebagai GA, GB, dan GC, sementara gelatin komersial disebut GK. Perubahan gugus fungsi dalam gelatin akibat variasi temperatur ditunjukkan dalam spektrum FTIR pada Gambar 24.

Spektrum FTIR gelatin secara umum memiliki karakteristik gugus amida, termasuk amida A, amida B, amida I, II, dan III, seperti yang telah dijelaskan dalam beberapa referensi. Kualitas gelatin yang baik, menurut Liu et al. (2009), dapat dikenali dari intensitas yang tinggi pada pita amida I, II, dan III. Pada spektrum semua sampel gelatin dalam penelitian ini, terdapat serapan pada bilangan gelombang sekitar 3483, 2930, 1640, 1457, dan 1098 cm⁻¹ yang mewakili pita amida A, amida B, amida I, II, dan III.

Spektrum gelatin pada penelitian ini menunjukkan pola yang mirip dengan gelatin komersial dan gelatin hasil ekstraksi tulang ikan oleh Liu et al. (2009), sebagaimana telah dijelaskan dalam tinjauan

pustaka. Hasil ini menunjukkan keberhasilan dalam proses ekstraksi gelatin dari tulang sapi. Terdapat variasi intensitas pada spektrum antara sampel-sampel. Perbedaan tersebut diduga disebabkan oleh variasi suhu ekstraksi di antara sampel-sampel. Fenomena ini dapat dianalisis dengan memerhatikan perbedaan pada pita-pita amida pada masing-masing sampel.



Gambar 24 Spektra FTIR gelatin komersial dan sampel gelatin hasil ekstraksi variasi temperatur

Sampel GA menunjukkan intensitas yang cukup tinggi pada pita amida I, sementara intensitas pita amida II dan III cenderung rendah atau bahkan hampir tidak terlihat. Pita amida I pada daerah spektrum ini mengindikasikan vibrasi regangan C=O dan ikatan hidrogen yang berhubungan dengan COO-. Pita amida II terkait dengan tekukan N-H dan regangan C-N, serta tekukan CH₂ (Jackson et al., 1995). Gugus-gugus pada amida I dan II menjadi indikator terhadap kehilangan keteraturan struktur kolagen (Said dan Babu, 2001; Abe dan Krim, 1972; Jackson et al., 1995). Amida III, di daerah spektrum yang lebih rendah, terkait dengan vibrasi regangan C=O pada cincin peptida rantai pendek (Kittiphattanabawon et al., 2010). Keberadaan puncak pada daerah amida III mengindikasikan adanya degradasi lebih lanjut pada rantai peptida dalam sampel (Said dan Babu, 2001). Puncak serapan pada bilangan gelombang lebih rendah (kurang dari 1000 cm-

1) menggambarkan kerusakan yang lebih signifikan, dari struktur heliks menjadi gulungan acak (random coil), yang dapat dikaitkan dengan hilangnya triple helix (Muyonga et al., 2004).

Struktur kolagen memiliki empat tingkatan, yaitu primer, sekunder, tersier, dan kuartener. Keempat tingkatan ini adalah konformasi struktur protein yang memahami hierarki struktur, menurut Gomez-Gullien et al. (2009). Struktur primer adalah urutan asam amino linear dengan ikatan peptida yang menghubungkan mereka. Struktur sekunder terbentuk dari konformasi struktur primer dan memiliki pola gulungan seperti pita α atau lembaran β . Interaksi kerangka di struktur sekunder ditopang oleh ikatan hidrogen tanpa melibatkan rantai samping. Struktur tersier adalah lipatan (folding) dari polipeptida yang melibatkan ikatan hidrogen, van der Waals, jembatan disulfida, dan rantai samping. Sementara itu, struktur kuartener adalah struktur protein tiga dimensi yang lebih kompleks (Muyonga et al., 2009).

Denaturasi kolagen adalah proses di mana struktur primer kolagen, yang memiliki urutan asam amino linear dan ikatan peptida, mengalami perubahan menjadi struktur sekunder, tersier, dan kuartener yang lebih kompleks. Proses denaturasi ini dapat dipicu oleh faktor seperti panas, lingkungan asam atau basa, serta pelarut tertentu, dan umumnya bersifat ireversibel. Akibatnya, struktur protein berubah dari bentuk teratur menjadi tidak teratur (Porter dan Vollrath, 2012).

Waktu proses denaturasi, terjadi perubahan pada struktur jaringan kolagen. Selama proses ini, konformasi struktural dapat berkembang lebih jauh melalui hidrolisis, yang dapat menghasilkan fragmentasi rantai ketika dibantu oleh senyawa yang memutuskan ikatan hidrogen. Proses ini biasanya diinisiasi oleh perlakuan awal seperti pemaparan asam atau basa (Gomez-Gullien et al., 2009). Reaksi hidrolisis menyebabkan molekul air masuk ke dalam jaringan kolagen, menyebabkan putusya ikatan peptida antar rantai kolagen, yang pada akhirnya menghasilkan protein dengan berat molekul yang lebih rendah (Muyonga et al., 2009). Energi yang diperlukan untuk memutus ikatan peptida sebagian besar berasal dari pemanasan. Dalam konteks ekstraksi gelatin, hidrolisis menyebabkan rantai kolagen menjadi lebih pendek, meskipun tidak sampai pada tingkat asam amino tunggal. Karena itu, konversi kolagen menjadi gelatin disebut sebagai hidrolisis parsial (Van den Bosch dan Gielens, 2003).

Berbagai penelitian sebelumnya tentang gelatin mengindikasikan bahwa laju denaturasi kolagen berkontribusi pada perubahan konformasi struktural, sementara laju fragmentasi yang tinggi selama hidrolisis berpengaruh terhadap berat molekul gelatin yang lebih rendah. Kedua fenomena ini dapat diamati dalam intensitas spektrum FTIR dan hasil elektroforesis pada penelitian ini. Perbedaan laju denaturasi dan fragmentasi terkait dengan perbedaan temperatur selama proses degradasi dan pemutusan rantai kolagen menjadi gelatin. Fenomena ini dapat diamati dengan membandingkan spektrum FTIR antara gelatin yang diekstrak pada suhu rendah dan tinggi.

Sampel gelatin GC menunjukkan puncak amida I yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan sampel gelatin GA. Beberapa penelitian mengindikasikan bahwa serapan pada puncak amida I berkaitan dengan daerah serapan yang mencakup panjang gelombang 1660–1630 cm^{-1} , yang merupakan karakteristik dari struktur α -heliks pada gelatin (Jackson et al., 1995). Puncak absorpsi pada bilangan gelombang ini mencerminkan struktur gulungan (coil) gelatin (Yakimets et al., 2005). Daerah amida I mengindikasikan pola vibrasi yang melibatkan regangan C-N, C-C-N, C=O, dan ikatan hidrogen yang berpasangan dengan COO-, yang merujuk pada hilangnya keteraturan struktur kolagen karena transformasi alfa heliks (Bandekar, 1992). Oleh karena itu, rendahnya intensitas serapan pada daerah amida I mengindikasikan laju denaturasi yang rendah.

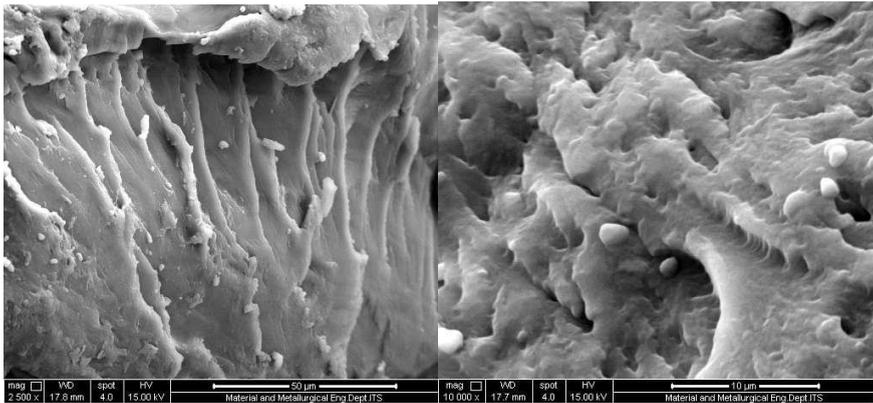
Laju denaturasi berdampak pada konformasi struktural protein, dan gugus-gugus khas pada gelatin cenderung tidak berubah karena terjadi peruraian rantai kolagen. Dalam proses ini, tidak terjadi fragmentasi yang signifikan seperti pada hidrolisis. Pada temperatur rendah, energi yang terlibat dalam pemutusan rantai kolagen cenderung kecil, yang menghasilkan laju pemutusan yang rendah. Sebaliknya, pada temperatur ekstraksi yang lebih tinggi, laju pemutusan ikatan silang intra dan antarmolekuler dalam kolagen meningkat lebih cepat. Ini dapat menghasilkan pembentukan gelatin dalam waktu lebih singkat dengan gugus-gugus khas yang tidak banyak mengalami perubahan (Van den Bosch dan Gielens, 2003). Penjelasan ini juga konsisten dengan pernyataan sebelumnya bahwa laju konversi kolagen menjadi gelatin dipengaruhi oleh temperatur pemanasan kolagen dalam air (Veis, 1964). Oleh karena itu, dapat

disimpulkan bahwa perbedaan intensitas puncak amida I antara gelatin GC dan gelatin GA mungkin disebabkan oleh perbedaan dalam suhu ekstraksi yang mempengaruhi laju denaturasi.

Sampel gelatin GC memiliki area yang memiliki intensitas paling tinggi untuk puncak amida A, amida B, amida I, II, dan III dibandingkan dengan sampel lainnya. Daerah amida A dan amida B dalam spektrum FTIR menunjukkan serapan dari vibrasi regangan O-H dan N-H (Said dan Babu, 2001). Puncak amida B juga mengindikasikan adanya regangan CH₂. Lebarnya puncak amida A kemungkinan disebabkan oleh adanya air yang terperangkap di permukaan gelatin. Lebar puncak ini juga bisa terjadi akibat penggabungan antara pita vibrasi amina dan pita CH₂, yang menghasilkan intensitas dan serapan yang lebih tinggi pada amida A. Proses penggabungan ini terjadi ketika gugus asam karboksilat berada pada posisi dimer yang stabil (Van den Bosch dan Gielens, 2003). Fenomena serupa juga terjadi pada daerah amida lainnya, dimana tingginya intensitas dan lebar area serapan diakibatkan oleh penggabungan beberapa gugus fungsi pada suhu tinggi (Van den Bosch dan Gielens, 2003). Penggabungan ini umumnya terjadi pada rantai peptida dengan berat molekul rendah (Kolodziejska et al., 2009; Muyonga et al., 2008; Van den Bosch dan Gielens, 2003). Akibat dari proses penggabungan ini, gelatin memiliki komponen dengan koneksi jaringan yang lebih banyak dan lebih rapat. Hal ini sejalan dengan pernyataan Van den Bosch dan Gielens (2003) bahwa gelatin yang diekstraksi pada suhu tinggi memiliki tingkat keteraturan yang lebih tinggi dibandingkan gelatin yang diekstraksi pada suhu rendah. Namun, keteraturan yang dimaksud di sini adalah kerapatan jaringan gelatin, bukan keteraturan struktur seperti yang dimiliki oleh kolagen.

Spektrum FTIR dari gelatin komersial (GK) menunjukkan kerangka utama gelatin dengan puncak amida I, II, III, dan amida A yang muncul. Pola serapan yang mirip dengan GK juga terlihat pada spektrum FTIR gelatin hasil ekstraksi dari tulang ikan dalam penelitian Liu et al. (2009). Ketiga spektrum gelatin hasil ekstraksi dalam penelitian ini juga menunjukkan pola serapan yang hampir sama dengan gelatin komersial dan gelatin hasil ekstraksi dari tulang ikan dalam penelitian Liu et al. (2009). Fenomena ini mengindikasikan bahwa proses ekstraksi gelatin berlangsung dengan baik dan gelatin tidak mengalami kerusakan yang signifikan meskipun terdapat perbedaan suhu ekstraksi antara sampel-sampel tersebut. Hal ini

menunjukkan bahwa rentang suhu 45-75°C dapat dianggap sebagai kondisi suhu yang efektif untuk ekstraksi gelatin dari tulang sapi. Melalui pengamatan struktur mikro pada gelatin, kita dapat lebih jauh memahami sejauh mana keberhasilan proses ekstraksi gelatin dari tulang sapi.



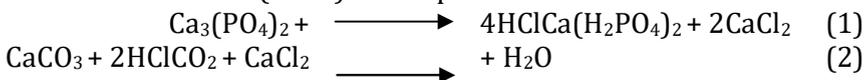
a. b
Gambar 25 SEM sampel gelatin GC perbesaran a. 2.500x; b. 10.000x

Gambar 25 merupakan hasil SEM (Scanning Electron Microscopy) dari gelatin sampel GC. Gambar ini menunjukkan bahwa gelatin yang dihasilkan dari ekstraksi membentuk struktur helai-helai jaringan padat dengan ukuran helai sekitar 1-3 μm . Berdasarkan penelitian Muyonga et al. (2004), helai-helai jaringan padat seperti ini mengindikasikan penggabungan rantai gelatin yang dimulai dari penggabungan regangan CH₂ ketika gugus asam karboksilik berada dalam keadaan dimer yang stabil. Penggabungan berbagai gugus ini membentuk struktur yang lebih padat, terutama dengan bantuan suhu yang tinggi. Penggabungan ini dapat membentuk tumpukan rantai yang teramati secara mikroskopik. Pada gelatin sampel GC, terlihat bahwa helai-helai rantai ini bersatu membentuk agregat yang lebih besar.

Hasil SEM yang didasarkan pada penelitian Mondragon et al. (2015) menunjukkan bahwa struktur mikro gelatin komersial mirip dengan pita-pita berukuran 0,1 μm yang tersebar di sebagian kecil permukaan gelatin, sedangkan sisanya membentuk agregat besar dengan ukuran 5-10 μm tanpa struktur helai yang jelas. Di sisi lain,

gelatin sampel GC memiliki ukuran helai sekitar 2 μm yang merata hampir di seluruh permukaan. Hal ini mengindikasikan bahwa agregat helai pada gelatin GC memiliki distribusi ukuran yang lebih merata dibandingkan gelatin komersial, menunjukkan bahwa gelatin GC memiliki tingkat pemisahan rantai yang lebih baik daripada gelatin komersial. Tumpukan helai pada gelatin GC membentuk rongga-rongga berukuran rata-rata 0,5 μm , yang diduga berasal dari ruang antara agregat gelatin. Ini mengkonfirmasi bahwa terjadi penggabungan rantai yang sekaligus menggambarkan tingkat kerapuhan gelatin. Menurut Lander et al. (2014), semakin longgar struktur mikro gelatin, semakin tinggi tingkat kerapuhannya. Gelatin GC memiliki struktur mikro yang lebih longgar daripada gelatin komersial. Perbedaan ini diduga disebabkan oleh perbedaan dalam proses preparasi gelatin. Fakta ini didukung oleh Gelatin Manufacturers Institute of America pada tahun 2012, yang menyatakan bahwa standar prosedur operasional untuk ekstraksi gelatin komersial dari tulang sapi atau kulit babi dilakukan pada suhu 70-100°C selama 20-40 jam menggunakan metode asam. Di sisi lain, gelatin sampel GC diekstraksi pada suhu 75°C selama 3 jam menggunakan metode kombinasi asam-basa.

Kepadatan struktur pada gelatin hasil ekstraksi diperkirakan selain terjadi akibat perlakuan asam-basa juga akibat proses pengeringan. Asam maupun basa memfasilitasi proses pemutusan ikatan-ikatan dalam kolagen (Liu et al., 2009). Asam lebih berperan dalam pengembangan (*swelling*) dan demineralisasi. Asam menyediakan ion hidrogen reaktif yang berinteraksi dengan kolagen terutama pada ujung rantai saat pengembangan (Muyonga et al., 2004). Interaksi ini akan menjadi titik inisiasi dimana terjadi awal peruraian rantai saat denaturasi (Klepko dan Yu, 1995). Selama pengembangan juga terjadi tahapan demineralisasi seperti dijelaskan oleh Horneman et al. (2002) dalam persamaan stoikiometri berikut:



Proses ekstraksi gelatin melibatkan beberapa tahap yang meliputi perlakuan dengan asam dan basa. Tahap pertama adalah larutan asam yang meresap ke dalam tulang dan bereaksi dengan trikalsium fosfat untuk membentuk monokalsium fosfat dan kalsium klorida. Kedua senyawa ini kemudian keluar dari tulang bersamaan

dengan aliran pelarut asam selama proses pencucian, sesuai dengan penelitian Croome dan Clegg pada tahun 1965. Tahap berikutnya melibatkan perlakuan dengan basa. Perlakuan basa memiliki fungsi serupa dengan asam, yaitu membersihkan tulang dari senyawa non kolagen.

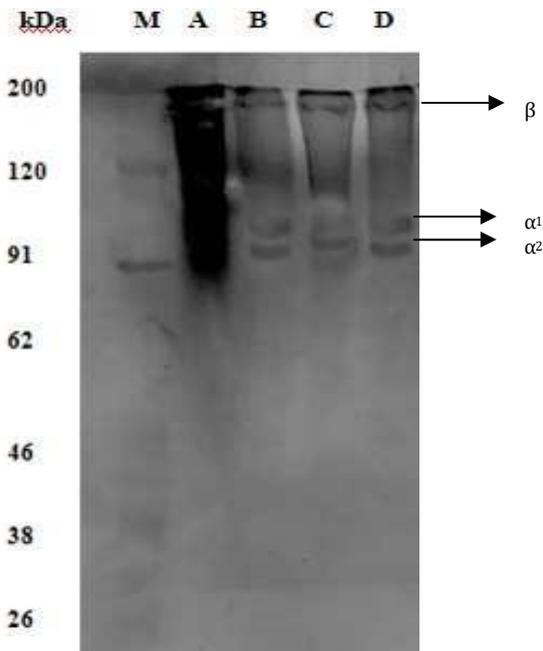
Penggunaan basa membantu melarutkan komponen non kolagen tanpa menyebabkan pembengkakan pada tulang. Kedua proses ini berkontribusi dalam meminimalkan jumlah komponen non kolagen seperti kalsium, lemak, dan darah dalam kolagen. Selama tahap hidrolisis, kolagen tidak menghadapi hambatan yang signifikan dari komponen non kolagen, sehingga denaturasi rantai kolagen menghasilkan cairan gelatin dengan viskositas yang lebih tinggi. Akibatnya, gelatin memiliki struktur dengan kepadatan yang tinggi. Kemungkinan lainnya adalah bahwa kepadatan tinggi pada gelatin terjadi karena proses pengeringan yang mengurangi kadar air.

Hasil SEM dari gelatin yang disintesis menunjukkan struktur jaringan yang kompak dan saling terhubung. Bentuk seperti helai tampak pada gambar SEM, membentuk jaringan yang rapat dan tumpang tindih, menghasilkan kluster yang terlihat seperti gumpalan. Karakteristik permukaan gelatin yang homogen dan halus, mencerminkan adanya agregasi rantai α heliks, sesuai dengan beberapa penelitian sebelumnya (Norizah et al., 2015; Moraes dan Cunhu, 2013). Fenomena ini juga terlihat pada hasil SEM gelatin GC, di mana terdapat sulur-sulur halus yang cukup homogen, meskipun ada sedikit gumpalan. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa gelatin GC hasil ekstraksi dalam penelitian ini memiliki morfologi yang padat dan hampir serupa dengan gelatin komersial, tetapi memiliki helaian rantai yang lebih terlihat. Ini mengindikasikan bahwa metode asam-basa dapat digunakan sebagai alternatif untuk menghasilkan gelatin dengan kualitas lebih baik daripada gelatin komersial. Adanya agregasi struktur mikro pada permukaan gelatin juga didukung oleh pengamatan distribusi ukuran molekul melalui elektroforesis.

Tabel 9 Pengaruh temperatur ekstraksi pada rendemen dan pita fragmentasi

| Kode Sampel | Temperatur Ekstraksi | Rendemen% | Berat molekul (kDa) | Pita fragmen ^a |
|-------------|----------------------|-----------|---------------------|---------------------------|
| GK | 50-60 | 8,5 | 90-200 | tidak terlihat |
| GA | 45 | 5-10 | 100-200 | jelas |
| GB | 65 | 9,5 | 95-180 | Jelas |
| GC | 75 | 11,5 | 90-200 | Jelas |

a=hasil elektroforesis (Gambar 5.3)



Gambar 26 Hasil elektroforesis gelatin hasil ekstraksi (M= marker protein, A= GK, B = GA , C= GB , D= GC

Profil elektroforesis gelatin hasil ekstraksi yang ditunjukkan pada Gambar 26 mengungkapkan tiga rantai utama dalam bentuk pita fragmentasi, yaitu dua pita α (α^1 dan α^2) pada kisaran berat molekul 90-110 kDa, dan pita β pada kisaran berat molekul 180-200 kDa. Pola distribusi berat molekul pada sampel gelatin hasil ekstraksi dalam

penelitian ini memiliki kemiripan dengan hasil penelitian Zarai et al. (2010). Ini mengindikasikan bahwa proses ekstraksi gelatin dari tulang sapi telah berhasil dilakukan dalam penelitian ini.

Distribusi berat molekul yang terlihat dalam hasil elektroforesis mencerminkan konversi struktur alfa heliks menjadi rantai tunggal α dan β . Pita α teramati dengan jelas, sementara pita β terlihat sebagai tumpukan beberapa pita protein. Tumpukan pita ini diduga merupakan protein dengan berat molekul besar yang terperangkap dalam fase diam gel berupa tumpukan gelatin dimer yang terikat secara kovalen. Fenomena ini mengkonfirmasi adanya karakteristik kepadatan pada struktur mikro yang diamati pada SEM, serta adanya proses penggabungan beberapa gugus fungsi yang teramati dalam FTIR.

Pola elektroforesis mampu menggambarkan kondisi preparasi gelatin (Khairi et al., 2013; Zarai et al., 2012; Liu et al., 2015; Muyonga et al., 2004). Gelatin komersial GK pada Gambar 5.3 tidak menunjukkan pita fragmen yang jelas, melainkan hanya menampilkan kisaran berat molekul antara 90-20 kDa. Sampel gelatin GA menunjukkan pita distribusi berat molekul yang jelas, yang mewakili fragmen β pada daerah sekitar 200 kDa dan fragmen α pada daerah sekitar 95 kDa. Hal ini dugaan terjadi karena pada temperatur 45°C terjadi pemecahan rantai kolagen dari bentuk triple helix menjadi untaian tunggal α dan β .

Di sisi lain, pada sampel GB terlihat pelebaran pita α pada kisaran 90-95 kDa. Ketajaman fragmen α yang lebih rendah pada sampel GB dibandingkan dengan GA diperkirakan terjadi akibat kenaikan temperatur ekstraksi. Pelebaran pita α ini, menurut Muyonga et al. (2009), muncul akibat laju fragmentasi yang lebih tinggi selama hidrolisis, yang mengakibatkan pemecahan rantai panjang kolagen menjadi rantai yang lebih pendek.

Sementara itu, sampel GC menunjukkan pita fragmen α dan β yang jelas meskipun diekstraksi pada temperatur yang lebih tinggi. Kolodziejaska et al. (2008) menyatakan bahwa gelatin pada temperatur tinggi akan mengalami peningkatan jumlah ikatan silang. Hal ini berdampak pada perbaikan distribusi ukuran molekul karena terjadi fragmentasi rantai dengan ukuran fragmen yang lebih spesifik, ditandai dengan distribusi berat molekul yang lebih sempit dalam kisaran tertentu.

Kesamaan pita fragmentasi pada ketiga sampel yang dipreparasi pada temperatur yang berbeda, meskipun dengan sedikit perbedaan dalam ketajaman pita, menunjukkan bahwa proses ekstraksi gelatin dari tulang sapi secara umum berhasil dilakukan dalam penelitian ini. Perbedaan dalam ketajaman pita α pada sampel GC yang lebih tinggi dapat dijelaskan melalui hubungan antara temperatur ekstraksi dan laju fragmentasi. Hidrolisis yang dilakukan pada temperatur tinggi mengakibatkan fragmentasi berlangsung dengan cepat, sehingga hampir semua kolagen terurai dan mengalami pemutusan rantai (Van den Bosch dan Gielen, 2003). Hal ini menjelaskan mengapa gelatin GC, diekstraksi pada temperatur tinggi, menghasilkan pola fragmen yang lebih tajam dibandingkan dengan gelatin yang diekstraksi pada temperatur rendah.

Laju fragmentasi juga memiliki kaitan dengan rendemen gelatin. Tabel 9 menunjukkan bahwa gelatin GC memiliki rendemen tertinggi di antara semua sampel. Temperatur yang lebih tinggi memberikan energi yang cukup untuk pemutusan rantai, sehingga laju fragmentasi menjadi lebih cepat. Beberapa penelitian sebelumnya telah menyatakan bahwa kolagen yang terurai pada laju fragmentasi tinggi cenderung menghasilkan gelatin dengan rendemen yang lebih tinggi (Muyonga et al., 2008; Yang et al., 2008; Zeng et al., 2010).

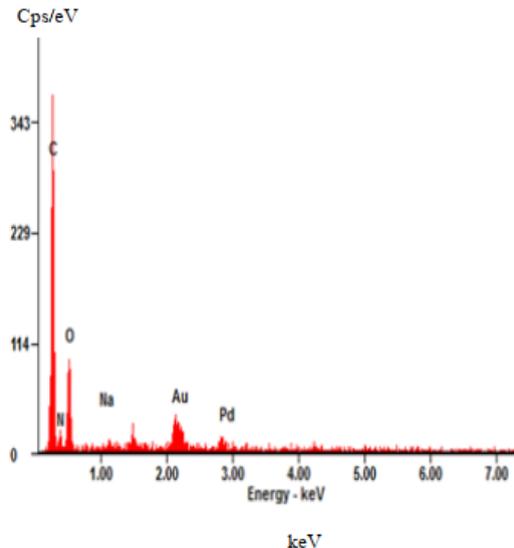
Perlu dicatat bahwa tahap hidrolisis berbeda dengan tahap denaturasi, yang mengakibatkan rantai triple helix kolagen terurai menjadi pita α dan β yang merupakan karakteristik khas gelatin. Pita α dan β yang teramati pada hasil elektroforesis gelatin mengindikasikan adanya struktur sekunder protein dalam gelatin (Yang et al., 2008; Zeng et al., 2010). Struktur sekunder ini adalah hasil dari konformasi struktur primer gelatin, yang mencerminkan adanya gugus hidrofobik dan hidrofilik. Kondisi ini mengakibatkan gelatin menjadi molekul amfifilik dengan karakteristik isoionik.

Dalam keseluruhan, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa proses ekstraksi gelatin dari tulang sapi menggunakan metode asam-basa pada berbagai rentang temperatur memberikan hasil yang bervariasi dalam hal ketajaman pita fragmen, distribusi berat molekul, dan rendemen gelatin. Semua ini berhubungan dengan interaksi kompleks antara temperatur, laju fragmentasi, dan struktur mikro gelatin yang terbentuk.

Kesimpulan sementara dari uraian sebelumnya adalah laju denaturasi berpengaruh pada kelengkapan gugus fungsi amida. Laju fragmentasi selama hidrolisis terbukti berpengaruh pada kuantitas gelatin dengan parameter berat molekul dan jumlah rendemen. Keberadaan gugus amida adalah hal penting karena memberi gambaran banyaknya jumlah nitrogen yang akan menjadi sisi aktif saat berinteraksi dengan silika saat sintesis karbon mesopori. Jumlah nitrogen dapat diamati dengan analisis unsur.

Tabel 10 Kandungan unsur pada gelatin GC-1-1

| Unsur | % Berat |
|-----------|---------|
| <i>C</i> | 47,98 |
| <i>N</i> | 15,42 |
| <i>O</i> | 29,44 |
| <i>Na</i> | 00,42 |
| <i>Au</i> | 05,25 |
| <i>Pd</i> | 01,48 |



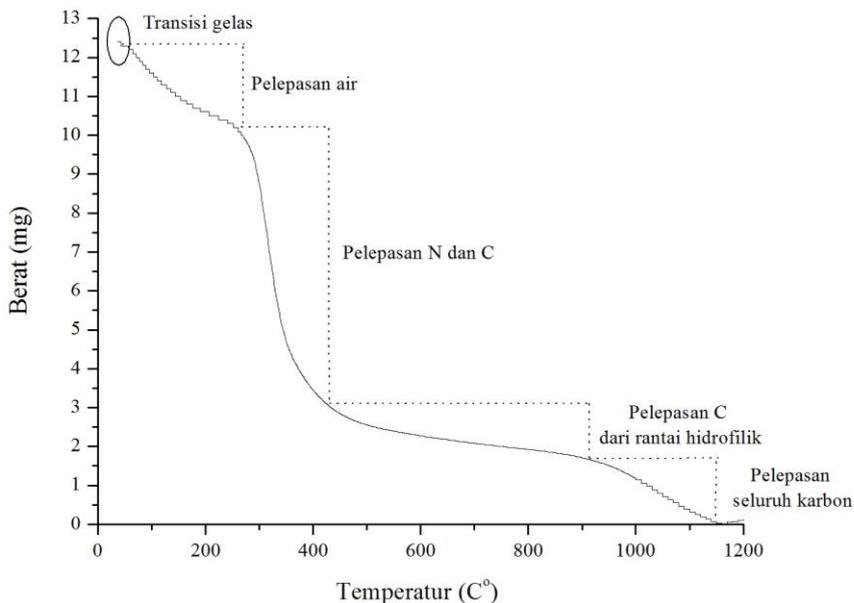
Gambar 27 Kurva EDAX pada gelatin GC

Gambar 27 dan Tabel 10 menunjukkan distribusi kandungan elemen pada permukaan gelatin yang diukur menggunakan EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis). Hasil analisis menunjukkan bahwa sampel gelatin mengandung elemen-elemen seperti karbon (C), nitrogen (N), oksigen (O), dan beberapa elemen lain dengan persentase yang lebih kecil di permukaan. Gelatin memiliki kandungan karbon sekitar 48% dan nitrogen sekitar 15%. Adanya unsur natrium (Na) sekitar 0,4% diduga terjadi akibat interaksi antara gugus fungsi pada gelatin dengan natrium dari larutan NaOH yang digunakan selama pelepasan lemak dengan bantuan basa. Interaksi ini melibatkan gugus amina pada gelatin dan spesi anion pada NaOH melalui ikatan hidrogen. Meskipun interaksi ini terjadi selama proses ekstraksi, natrium pada permukaan gelatin kemungkinan akan berkurang setelah proses pencucian dan pengeringan. Sedikit natrium yang tetap terikat pada rantai gelatin mungkin karena pencucian yang tidak sepenuhnya optimal.

Kandungan unsur emas (Au) pada gelatin sekitar 5% kemungkinan terjadi akibat proses pelapisan emas selama preparasi sampel. Kandungan unsur palladium (Pd) sekitar 1% mungkin muncul sebagai akibat dari adanya impuritas pada alat atau bahan yang digunakan selama preparasi.

Secara keseluruhan, hasil analisis EDAX pada gelatin dalam penelitian ini menggambarkan dua sifat permukaan yang menonjol. Pertama, gelatin merupakan sampel organik dengan sifat hidrofobik yang ditunjukkan oleh kandungan karbon yang cukup besar. Kedua, adanya kandungan selain karbon seperti nitrogen, oksigen, dan elemen lain menunjukkan adanya gugus fungsi yang mencerminkan sifat hidrofilik pada gelatin. Proporsi kandungan karbon dan non-karbon yang hampir seimbang dalam gelatin mengindikasikan karakteristik amfifilik dari gelatin. Hal ini sejalan dengan pernyataan beberapa peneliti sebelumnya tentang sifat amfifilik yang melekat pada gelatin (Lin dan Chen, 2006; Liu dan Ma, 2009; Wiistneck dan Krijgel, 1998).

Dengan demikian, analisis EDAX memberikan informasi yang penting tentang komposisi unsur pada permukaan gelatin dan mengkonfirmasi sifat hidrofobik dan hidrofilik yang terkait dengan karakteristik gelatin sebagai molekul amfifilik.



Gambar 28 Kurva TGA sampel gelatin GC

Karakter hidrofobik dan hidrofilik pada gelatin juga memiliki kaitan dengan sifat termal dari gelatin. Gambar 28 menampilkan kurva TGA (Thermogravimetric Analysis) dari gelatin tipe D. Kurva TGA ini menggambarkan perubahan berat gelatin seiring dengan peningkatan suhu, dan memberikan informasi tentang degradasi dan dekomposisi molekul organik dalam gelatin.

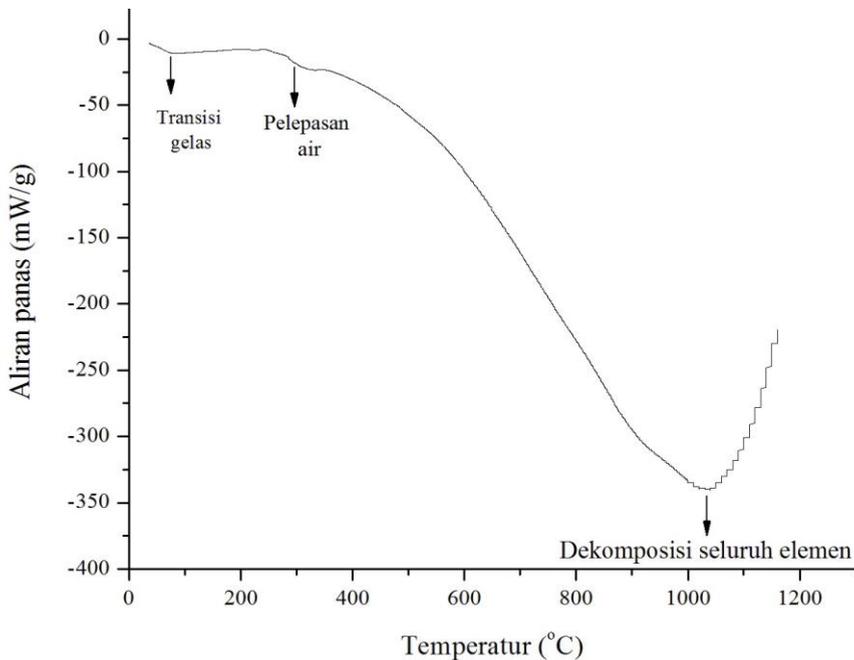
Dari kurva TGA tersebut, dapat diamati bahwa terjadi berat hilang pada gelatin yang mengindikasikan terjadinya degradasi molekul organik. Pelepasan air, baik dari permukaan maupun dari dalam struktur gelatin, teramati pada kisaran suhu antara 30-250°C, dengan hilangnya berat gelatin sekitar 18%. Ini menggambarkan adanya gugus hidrofilik dalam gelatin yang mampu menyerap dan mengikat air.

Selanjutnya, pada kisaran suhu 240-420°C terjadi penurunan berat molekul yang signifikan (sekitar 55%). Penurunan ini diperkirakan terjadi karena degradasi termal rantai gelatin dengan pelepasan nitrogen dan sejumlah kecil karbon. Pelepasan nitrogen menandakan adanya degradasi pada bagian hidrofilik dari gelatin pada suhu ini.

Berat hilang yang terjadi pada suhu 420-900°C mencapai sekitar 80%, dan diperkirakan terjadi akibat peristiwa karbonisasi. Pada suhu ini, sebagian besar material polimer mengalami karbonisasi, yang mengindikasikan adanya bagian hidrofobik dalam bentuk rantai karbon dalam gelatin yang terurai pada suhu pemanasan yang lebih tinggi.

Pada akhirnya, dekomposisi lengkap gelatin terjadi pada suhu sekitar 900-1200°C, ditandai dengan hilangnya hampir seluruh berat gelatin pada suhu 1200°C. Pada suhu ini, seluruh bagian gelatin terdekomposisi menjadi unsur-unsur seperti karbon, hidrogen, oksigen, dan nitrogen.

Kurva TGA ini memberikan wawasan yang lebih dalam tentang perubahan struktur molekul gelatin seiring dengan kenaikan suhu. Adanya berat hilang pada kisaran suhu tertentu mengindikasikan perubahan karakteristik hidrofilik dan hidrofobik dalam gelatin, serta degradasi dan dekomposisi molekul organik yang membentuk gelatin tersebut.



Gambar 29 Kurva DSC sampel gelatin GC

Gambar 29 adalah profil DSC gelatin GC-1-1. Pada DSC, peralatan didesain untuk memungkinkan pengukuran kuantitatif perubahan entalpi yang timbul dalam sampel sebagai fungsi dari temperatur maupun waktu. Fenomena menarik dapat diamati pada temperatur rendah dan temperatur tinggi khususnya kisaran 20-70°C dan kisaran 400-1200°C. Pada temperatur 20-70°C teramati adanya penurunan aliran panas yang khas terjadi pada polimer. Secara umum sifat polimer pada protein dideteksi dengan adanya fenomena transisi gelas (*glass transition phenomenon*) sebagai suatu bentuk perubahan besar energi yang terjadi pada kisaran temperatur 0-100°C selama dekomposisi protein berlangsung (Porter dan Vollrath, 2012). Selama transisi gelas, gelatin mengalami perubahan dari bentuk padat-rapuh (*glassy*) menjadi plastis akibat mulai melelehnya gelatin karena kenaikan panas. Fenomena transisi gelas gelatin pada penelitian ini teramati pada kurva DSC pada kisaran temperatur 40-75°C. Kurva DSC saat transisi gelas tidak menunjukkan adanya polimer baru sebagai hasil dekomposisi namun hanya mengalami perubahan bentuk saja. Hal ini sesuai dengan pernyataan Eid *et al.* (2009); Papon (1983) dan Tongnuanchan *et al.* (2014) bahwa saat terjadi transisi gelas, polimer tidak menunjukkan pembentukan polimer baru karena rantai polimer tidak memiliki cukup ruang untuk bergerak dan mengubah keadaan polimer awal.

Pada kisaran temperatur 400-1200°C tampak kurva DSC membentuk cekungan yang sangat dalam dan lebar. Horn *et al.* (2009) menyatakan bahwa kurva DSC pada polimer pada temperatur tinggi menggambarkan adanya perubahan polimorf, pelelehan dan dekomposisi. Profil kurva DSC pada sampel gelatin GC mengalami diduga pembentukan elemen baru dari gelatin menjadi karbon yang selanjutnya habis teroksidasi. Keadaan ini mengindikasikan bahwa pada temperatur tinggi dekomposisi gelatin terdeteksi dengan hilangnya sifat polimer dari gelatin. Fenomena ini memberi kesimpulan bahwa kurva gelatin yang menunjukkan karakter transisi endotermik menggambarkan terjadinya perubahan struktur gelatin akibat terjadinya dekomposisi molekul gelatin pada temperatur tinggi.

Kisaran temperatur terjadinya transisi gelas pada penelitian ini sedikit lebih tinggi dari penelitian sebelumnya (Weng *et al.*, 2014; Porter dan Vollrath, 2012; Meador *et al.*, 2012; Danreuccetti *et al.*, 2009). Hal ini kemungkinan disebabkan oleh sifat fisik gelatin yang

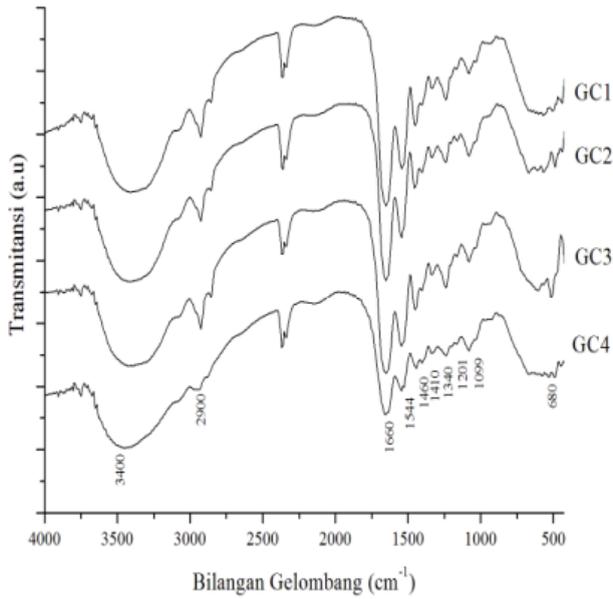
memiliki kepadatan tinggi akibat proses preparasi. Hasil pengamatan TGA dan DSC pada gelatin ini sekaligus mengkonfirmasi fakta struktur mikro (SEM) dan adanya penggabungan gugus (FTIR) pada gelatin akibat temperatur tinggi.

Dari uraian paparan pembahasan ekstraksi variasi temperatur dapat disimpulkan beberapa hal. Pertama dari segi kuantitas. Rendemen gelatin dan hasil elektroforesis gelatin hasil ekstraksi pada penelitian ini tidak berbeda jauh dengan hasil penelitian sebelumnya. Hal ini mengindikasikan keberhasilan proses ekstraksi terutama tahap fragmentasi dalam upaya mendapatkan gelatin berat molekul rendah. Secara umum antara semua gelatin hasil ekstraksi variasi temperatur tidak memiliki perbedaan signifikan dalam pola distribusi berat molekul meskipun ada sedikit pelebaran pita α pada sampel yang di ekstraksi suhu 65°C. Hal ini diduga terjadi karena perbedaan temperatur yang memengaruhi laju denaturasi dan fragmentasi kolagen, Hal ini memberikan kesimpulan bahwa temperatur ekstraksi 45-75°C merupakan kisaran temperatur yang tepat digunakan dalam ekstraksi gelatin. Kedua dari segi kualitas. Parameter kualitas gelatin adalah tingkat ketajaman pita fragmentasi dan intensitas puncak amida pada spektrofotometer FTIR. Dari hasil karakterisasi gelatin hasil ekstraksi dapat disimpulkan bahwa seluruh sampel memiliki kualitas yang tidak berbeda signifikan dengan gelatin penelitian terdahulu. Antar sampel tidak berbeda jauh meski ada perbedaan ketajaman intensitas amida dan pita α yang diduga akibat perbedaan temperatur. Seluruh memberikan kesimpulan bahwa temperatur optimum pada ekstraksi gelatin dalam penelitian ini adalah temperatur 75°C.

B. Pengaruh Konsentrasi Asam

Sifat fisik dan kimia gelatin tidak hanya dipengaruhi oleh temperatur preparasi. Menurut Yang *et al.* (2008) keasaman merupakan faktor penting dalam ekstraksi. Asam berperan dalam denaturasi rantai *triple helix* pada kolagen menjadi rantai α maupun β pada gelatin. Asam juga berperan dalam fragmentasi rantai kolagen menjadi gelatin dengan spesifikasi ukuran berat molekul tertentu (Muyonga *et al.*, 2009). Pada penelitian ini gelatin diekstraksi pada temperatur 75°C selama 2 jam menggunakan HCl 3%, 4%, 5%, dan 7%, selanjutnya sampel diberi label berturut-turut gelatin GC1 (sama dengan GC), GC2, GC3 dan GC4. Pengaruh asam terhadap karakter

gelatin selama proses ekstraksi serta fenomena yang menyertai akan dipaparkan dalam penjelasan berikut ini.



Gambar 30 Spektra FTIR gelatin hasil ekstraksi variasi konsentrasi HCl

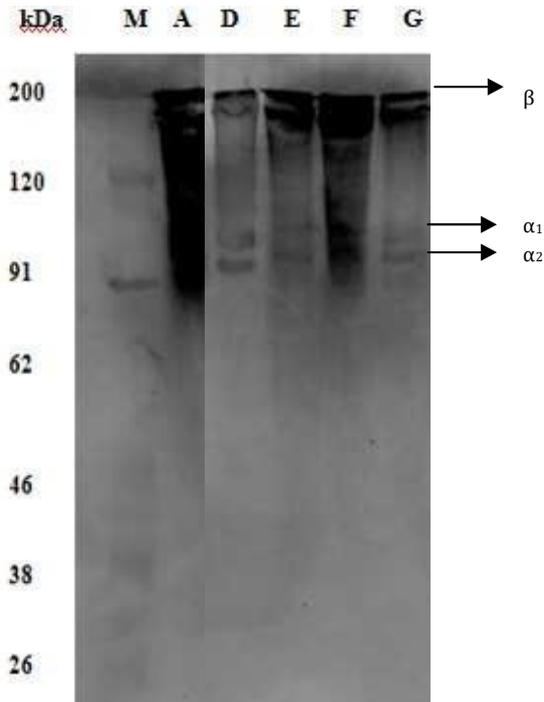
Gambar 30 menggambarkan spektrum FTIR contoh gelatin dengan variasi konsentrasi HCl. Spektrum tersebut menunjukkan bahwa contoh yang menggunakan HCl 3% memiliki intensitas yang lebih tinggi pada pita amida I, II, dan III dibandingkan dengan contoh lain yang menggunakan konsentrasi yang lebih tinggi. Kemungkinan hal ini disebabkan oleh denaturasi dan fragmentasi berlebihan akibat asam konsentrasi tinggi, yang mengakibatkan kerusakan pada struktur gelatin. Hal ini ditandai dengan penurunan intensitas pita Amida I, II, dan III pada gelatin dari perlakuan HCl 7%. Pandangan serupa juga diungkapkan oleh Zhou dan Regenstein (2005), yang menyatakan bahwa intensitas gugus fungsi gelatin pada konsentrasi rendah lebih tinggi daripada konsentrasi tinggi.

Konsentrasi rendah berkisar antara 0,0-1,0 M, sementara konsentrasi tinggi berkisar antara 1,1-3,0 M. Gelatin yang dihasilkan dari penelitian ini menggunakan HCl dengan konsentrasi 3-7%, yang sesuai dengan temuan bahwa intensitas serapan meningkat dengan

penggunaan konsentrasi asam yang lebih rendah. Perbedaan dalam konsentrasi asam selama perlakuan awal mengakibatkan perbedaan dalam rendemen gelatin yang dihasilkan. Penggunaan HCl 7% menghasilkan rendemen yang lebih rendah dibandingkan dengan sampel lainnya (Tabel 5.3). Hal ini dapat dijelaskan oleh peran asam selama perlakuan awal. Menurut Yoshimura et al. (2000), asam memiliki dua efek yang saling bertentangan. Asam memfasilitasi fragmentasi rantai kolagen, tetapi juga dapat melarutkan kolagen, yang akhirnya mengurangi rendemen gelatin yang dihasilkan. Dalam penelitian ini, diperkirakan bahwa HCl 7% mengakibatkan pelarutan kolagen yang lebih signifikan daripada HCl dengan konsentrasi 3%, yang pada akhirnya mengakibatkan rendemen yang lebih rendah.

Tabel 13 Pengaruh asam pada berat molekul dan rendemen gelatin

| Kode Sampel | Konsentrasi HCl (%) | Rendemen (%) | Berat molekul (kDa) | Pita Fragmen |
|-------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
| GC1 | 3 | 11,5 | 90-200 | jelas |
| GC2 | 4 | 5-10 | 100-200 | jelas |
| GC3 | 5 | 9,5 | 95-180 | samar |
| GC4 | 7 | 11.5 | 90-200 | jelas |



Gambar 31 Hasil elektroforesis gelatin hasil ekstraksi (M= marker protein, D= GC1, E = GC2 , F= GC3 , G= GC4

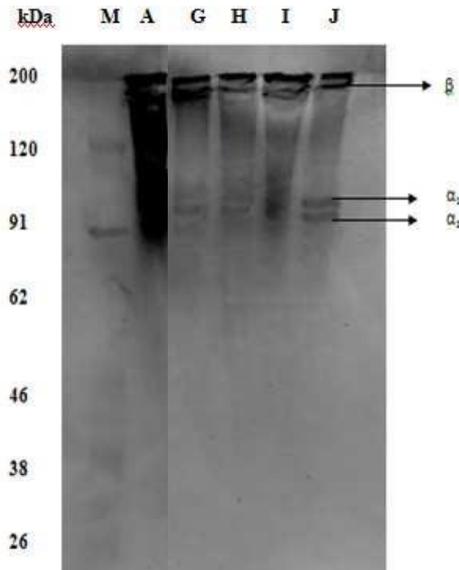
Gambar 31 menggambarkan pola fragmentasi gelatin yang dihasilkan melalui elektroforesis pada sampel gelatin dengan variasi konsentrasi HCl. Perbedaan dalam tajamnya pola elektroforesis dapat diamati antara berbagai sampel. Gelatin GC1 menunjukkan pola fragmentasi yang jelas, dengan puncak munculnya rantai α_1 , α_2 , dan β pada berat molekul sekitar 90 dan 200 kDa. Ini mungkin disebabkan oleh penggunaan konsentrasi HCl yang rendah, yaitu 3%, yang tidak menghasilkan perluasan distribusi fragmen molekul akibat denaturasi. Pola fragmentasi pada gelatin GC2 masih terlihat, meskipun lebih pudar, yang diduga disebabkan oleh peningkatan konsentrasi asam yang digunakan. Gelatin GC3 menunjukkan pola fragmentasi yang tidak jelas, dengan rantai α_1 , α_2 , dan β tampaknya bergabung menjadi satu pada berat molekul 90-200 kDa. Fenomena menarik terlihat pada GC4, di mana pola fragmentasi kembali terlihat jelas, meskipun sedikit perluasan dibandingkan dengan GC1. Ini kemungkinan terjadi karena laju denaturasi melambat ketika konversi

dari kolagen menjadi gelatin berada dalam titik keseimbangan. Sebagai hasilnya, sebagian kecil molekul gelatin yang terdenaturasi mungkin bergabung kembali dengan molekul kolagen yang belum terdenaturasi. Konsep ini sejalan dengan pandangan Kolodziejska et al. (2008) yang menyatakan bahwa pada tingkat keasaman tertentu, molekul gelatin mampu membentuk keteraturan serupa kolagen, yang dikenal sebagai keadaan berat molekul yang teratur (well weight molecular order).

Secara umum, asam dengan konsentrasi tinggi menyebabkan fragmentasi terjadi hampir di seluruh permukaan kolagen, menghasilkan fragmen dari rantai α_1 , α_2 , dan β yang mengalami kerusakan. Pola kerusakan pada rantai gelatin dapat dilihat dari perluasan pola atau dikenal sebagai pita smear, yang mencerminkan distribusi berat molekul yang melebar akibat kehilangan pita α_1 , α_2 , dan β . Kerusakan pada gelatin akibat suhu tinggi juga terkonfirmasi melalui penurunan intensitas puncak amida pada spektrofotometer FTIR dan hasil rendemen yang rendah. Berdasarkan hasil karakterisasi secara keseluruhan, disimpulkan bahwa gelatin terbaik dengan berat molekul rendah, intensitas puncak amida yang tinggi, dan rendemen yang tinggi diperoleh dari proses ekstraksi pada kondisi keasaman optimum menggunakan HCl 4%.

C. Pengaruh Waktu Ekstraksi

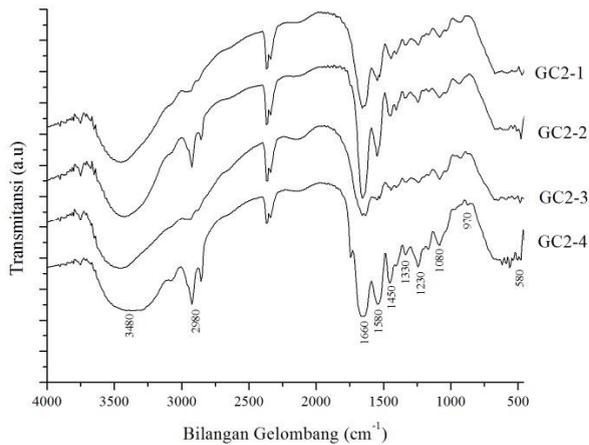
Faktor lain yang memengaruhi ekstraksi selain keasaman dan temperatur adalah waktu. Menurut Kolodziejska *et al.* (2008) waktu ekstraksi merupakan faktor penting untuk memperoleh gelatin yang berkualitas. Pada penelitian ini gelatin diekstraksi pada temperatur 75°C menggunakan HCl 4% selama 2, 7, 12 dan 23 jam, selanjutnya sampel diberi label berturut-turut gelatin GC2-1, GC2-2, GC2-3 dan GC2-4.



Gambar 32 Hasil elektroforesis gelatin hasil ekstraksi variasi waktu (M= marker protein, G= GC2-1, H = GC2-2 , I= GC2-3 , J= GC2-4

Gambar 32 menampilkan hasil elektroforesis pada gelatin yang diekstraksi dengan variasi waktu. Sampel gelatin GC2-1 dan GC2-2 menunjukkan pola fragmentasi yang cukup jelas dengan puncak α dan β yang terlihat. Kemungkinan, ini disebabkan oleh denaturasi yang terjadi pada seluruh permukaan ketika ekstraksi dilakukan dalam rentang waktu 2-7 jam. Sampel GC2-3, dengan pola fragmentasi yang memiliki tajam lebih rendah dibandingkan dengan GC2-1, serta perluasan pada puncak α dan β , diduga terjadi karena lamanya waktu ekstraksi. Van Den Bosch (2008) menjelaskan bahwa laju denaturasi akan semakin tinggi seiring berlalunya waktu interaksi antara kolagen dan air selama proses hidrolisis, di mana rantai peptida akan terputus dan membentuk rantai yang lebih pendek. Peningkatan laju denaturasi tersebut dapat mengakibatkan pemutusan rantai yang berlebihan dan menghasilkan distribusi ukuran molekul yang heterogen, seperti yang terjadi pada sampel GC2-3. Meskipun memiliki pola fragmentasi yang kurang jelas, sampel GC2-3 memiliki rendemen yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel GC2-1, yang mungkin disebabkan oleh konversi yang lebih banyak dari kolagen menjadi gelatin. Fenomena menarik dapat diamati pada hasil elektroforesis sampel GC2-4, yang menampilkan pola fragmentasi

yang lebih jelas daripada tiga sampel sebelumnya. Ini sejalan dengan pandangan Muyonga et al. (2007) bahwa sifat kolagen-gelatin dapat bersifat reversibel akibat lamanya waktu ekstraksi.



Gambar 33 Spektra FTIR gelatin hasil ekstraksi dengan variasi waktu ekstraksi

Gambar 33 menampilkan spektrum FTIR gelatin yang diekstraksi dengan variasi waktu. Spektrum FTIR ini mengungkapkan perbedaan dalam serapan dan intensitas gugus fungsional gelatin sebagai akibat pengaruh waktu ekstraksi. Pada gelatin GC2-1, tampak pola kerangka amida yang utuh. Gelatin GC2-2 menunjukkan intensitas yang lebih tinggi pada puncak amida I dibandingkan dengan GC2-1. Ini mungkin disebabkan oleh waktu ekstraksi yang singkat, yang tidak memberikan cukup waktu bagi molekul air untuk memutus semua ikatan peptida. Akibatnya, sebagian kolagen mungkin masih belum terkonversi menjadi gelatin sepenuhnya.

Penjelasan kedua, waktu ekstraksi yang singkat mungkin menyebabkan distribusi panas belum merata di seluruh sampel, sehingga hanya sebagian molekul kolagen yang mengalami konversi. Fenomena yang sedikit berbeda terlihat pada gelatin GC2-3 dan GC2-4. Kedua gelatin ini menunjukkan penurunan intensitas pada puncak amida I, II, dan III. Ini mungkin terjadi karena waktu ekstraksi yang panjang telah menyebabkan denaturasi yang lebih lanjut pada sebagian rantai gelatin yang dihasilkan. Proses denaturasi yang lebih

lanjut ini dapat menyebabkan pemutusan ikatan peptida dalam gelatin, menghasilkan rantai yang lebih pendek.

Penjelasan alternatif, lamanya waktu ekstraksi dapat menyebabkan rantai pendek hasil denaturasi awal berinteraksi satu sama lain, sehingga terjadi penggabungan acak antara rantai-rantai tersebut. Hasil ini terlihat dalam elektroforesis, di mana terjadi tumpukan rantai dengan berat molekul 90-200 kDa pada gelatin GC2-3. Hasil ini sejalan dengan temuan Kolodziejska et al. (2008), yang menyatakan bahwa waktu ekstraksi dapat menyebabkan penumpukan molekul gelatin hasil denaturasi kolagen.

Penumpukan molekul gelatin akibat waktu ekstraksi yang panjang juga terkonfirmasi melalui data rendemen (Tabel 14). Semakin lama waktu ekstraksi, semakin banyak kolagen yang terurai menjadi gelatin, sehingga rendemen gelatin semakin tinggi. Dari hasil variasi suhu ekstraksi, dapat disimpulkan bahwa gelatin dengan berat molekul rendah, pola fragmentasi yang tajam, intensitas amida yang tinggi, dan berat molekul yang relatif tinggi dapat diperoleh pada waktu ekstraksi selama 7 jam.

Tabel 14 Pengaruh waktu ekstraksi pada rendemen dan pita fragmentasi

| Kode Sampel | Waktu (jam) | Rendemen (%) | Berat molekul kDa | Pita fragmen |
|-------------|-------------|--------------|-------------------|--------------|
| GC2-1 | 2 | 5,3 | 90-200 | jelas |
| GC2-2 | 7 | 11,0 | 100-200 | jelas |
| GC2-3 | 12 | 11,5 | 95-180 | samar |
| GC2-4 | 23 | 15,5 | 90-200 | Jelas |

Semua variasi dalam kondisi ekstraksi dalam penelitian ini mengindikasikan adanya perbedaan intensitas spektrum yang terkait dengan konformasi rantai polipeptida. Secara umum, pola gugus fungsi pada gelatin dan pita fragmentasi yang terlihat dalam elektroforesis pada seluruh sampel gelatin hasil ekstraksi dalam penelitian ini tidak terlalu berbeda dengan hasil-hasil penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Zarai et al. (2012), Muyonga et al. (2007), dan Kolodziejska et al. (2008). Temuan ini mengindikasikan bahwa dalam penelitian ini, gelatin berhasil diekstraksi menggunakan metode kombinasi asam dan basa tanpa mengalami kerusakan struktural yang signifikan.

Data spektrum FTIR, hasil elektroforesis, dan rendemen memberikan informasi bahwa gelatin dari sampel GC menunjukkan karakteristik yang paling baik dibandingkan dengan sampel gelatin lainnya. Ini dapat dilihat dari pola spektrum FTIR yang memiliki intensitas tinggi, pita fragmentasi yang jelas dan tajam (berat molekul 90-200 kDa), serta rendemen yang tinggi. Kelebihan lain dari gelatin GC adalah bahwa kondisi ekstraksi memerlukan waktu yang lebih singkat dan konsentrasi asam yang relatif rendah, sehingga proses menjadi lebih efektif dan efisien.

Dengan dasar fakta-fakta ini, dalam penelitian ini, gelatin GC atau GC-1 dipilih sebagai sumber karbon dalam sintesis karbon mesopori.

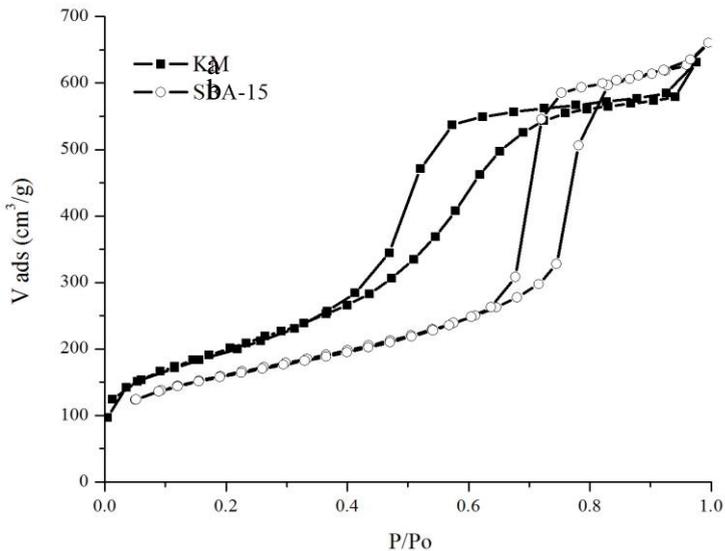
Karbon Mesopori dari Gelatin

Keberhasilan sintesis karbon mesopori dapat dinilai melalui perbandingan porositas dan parameter tekstural karbon dengan cetakan aslinya. Dalam pembahasan ini, perbandingan porositas dilakukan melalui analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen. Sampel karbon mesopori akan disingkat sebagai KM. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dan kurva distribusi ukuran pori dari sampel karbon KM yang dipreparasi dengan metode impregnasi bertahap ditampilkan dalam Gambar 6.1. Isoterm sampel karbon KM termasuk dalam kategori tipe IV dengan tipe histeresis lup H2 sesuai klasifikasi IUPAC. Ini mengindikasikan bahwa sampel karbon KM merupakan bahan mesopori dengan pori berbentuk tabung, sejalan dengan temuan penelitian karbon mesopori sebelumnya (Nejad et al., 2009; Vinu et al., 2007). Karakteristik berbentuk tabung pada sampel KM akan lebih lanjut dijelaskan dalam bagian tentang histeresis lup.

Histeresis lup tipe H2 mengisyaratkan adanya sistem pori dengan saling terhubung di antara pori-pori (Corma, 1997). IUPAC mengklasifikasikan empat jenis histeresis lup, dan ini dijelaskan lebih rinci dalam Bab Tinjauan Pustaka. Dalam sistem pori tipe H2, distribusi ukuran pori dan bentuk pori biasanya terdefinisi dengan baik dan memiliki tingkat keteraturan yang lebih tinggi daripada tipe H3, namun lebih rendah daripada histeresis lup tipe H1 (Corma, 1997; Huo, 2011; Kresge et al., 2004). Prinsip histeresis lup H2 pada karbon mesopori KM menunjukkan keberadaan keteraturan struktural dalam sampel.

Beberapa peneliti telah mengemukakan bahwa material dengan histeresis lup tipe H2 akan mengalami dua fenomena selama proses adsorpsi, yaitu perkolasi dan kavitasi (Horikawa dan Nicholson, 2011). Perkolasi adalah proses masuknya cairan atau udara ke dalam

ruang kosong, yang sering disebut infiltrasi, sedangkan kavitasi adalah pembentukan gelembung gas di dalam pori-pori (Wei-Lin, 2010). Baik perkolasi maupun kavitasi keduanya menjadi faktor penting dalam menggambarkan karakteristik pori suatu bahan, terutama dalam penentuan karakteristik pori sampel KM dalam penelitian ini. Gambar 34 menggambarkan karakteristik pori KM yang mencerminkan keteraturan pori, menunjukkan bahwa proses pengisian pori prekursor ke dalam pori SBA-15 dalam kasus ini lebih didominasi oleh perkolasi daripada kavitasi.



Gambar 34 Isotherms adsorpsi-desorpsi nitrogen sampel: a. karbon mesopori KM dan b. silika mesopori SBA-15

Gambar 34 memperlihatkan isotherm adsorpsi nitrogen pada sampel KM. Keberhasilan sintesis karbon mesopori juga bisa dilihat melalui observasi titik infleksi pada isotherm adsorpsi nitrogen pada sampel KM. Posisi P/P_o pada titik infleksi ini mencerminkan diameter pori dan dipengaruhi oleh proses adsorpsi yang melibatkan pembentukan lapisan mono dan multilayer pada permukaan pori (Berreta, 2009; Kruk et al., 2004; Ryoo et al., 2001).

Pada isotherm sampel karbon mesopori KM, terdapat tiga wilayah pada titik infleksi P/P_o 0,0-1,0. Pertama, pada $P/P_o < 0,5$, nitrogen mengisi sebagian kecil volume pori pada pori-pori kecil yang

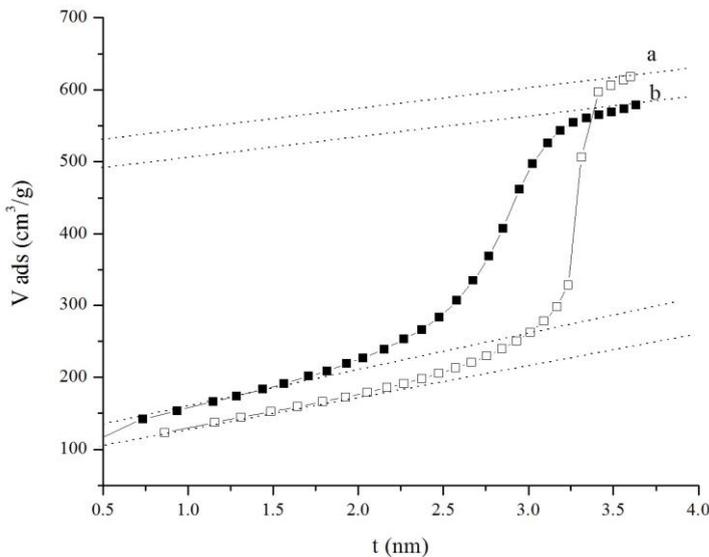
mewakili pembentukan lapisan monolayer pada mikropori karbon. Selanjutnya, sebagian besar ruang pori dengan ukuran lebih besar diisi oleh nitrogen saat tekanan meningkat (P/P_0 0,4-0,8), yang mencerminkan kontribusi mesopori pada karbon selama proses adsorpsi. Pada wilayah ini, terjadi infleksi yang tajam pada isoterm karbon KM karena kondensasi kapiler nitrogen di dalam mesopori. Menurut beberapa peneliti, fenomena ini menggambarkan karakteristik keseragaman pori suatu material (Ryoo et al., 2001; Berreta, 2009; Kruk et al., 2004). Infleksi tajam pada rentang tekanan tersebut menandakan dimulainya interkoneksi antar pori, yang mengindikasikan adanya pori primer dan pori sekunder (umumnya lebih kecil). Dalam beberapa penelitian, pori yang lebih kecil berfungsi sebagai leher atau jembatan pori (Berreta, 2009; Maylagan et al., 2010; Nejad et al., 2013).

Pada wilayah setelah tahap kondensasi kapiler, tampak adanya dataran pada tekanan relatif yang lebih tinggi, yang diduga terjadi karena pembentukan multilayer adsorpsi nitrogen pada permukaan eksternal dan celah kosong sampel KM. Kemiringan yang landai pada wilayah ini menunjukkan bahwa luas permukaan eksternal pada sampel KM sangat terbatas. Cabang desorpsi hampir tidak bertepatan dengan cabang adsorpsi, mengindikasikan bahwa adsorpsi nitrogen dalam mesopori bersifat ireversibel. Hal ini dapat disebabkan oleh jeda saat kondensasi kapiler terjadi. Terakhir, pada tekanan tinggi ($P/P_0 > 0,8$), terjadi infleksi yang lebih vertikal, yang menunjukkan masuknya nitrogen ke dalam karbon makropori. Secara umum, tren adsorpsi-desorpsi nitrogen pada sampel KM hampir sama dengan hasil penelitian sebelumnya pada material karbon mesopori lainnya (Ryoo et al., 2001; Joo et al., 2000; Vinu et al., 2009; Nejad et al., 2010).

Pada sampel KM, mikropori dianggap sebagai celah sempit pada struktur karbon di mana molekul adsorbat (nitrogen) berinteraksi dengan dua permukaan yang membentuk celah tersebut. Ini sejalan dengan pernyataan Lund et al. (2012). Pada tekanan rendah, terbentuknya lapisan monolayer pada KM mengindikasikan adanya mikropori. Hal ini berbeda pada SBA-15, di mana adsorpsi pada tekanan rendah sangat kecil, sehingga isoterm pada tekanan rendah menyerupai dataran yang merepresentasikan sedikitnya mikropori.

Untuk mengamati perubahan struktur yang penting, karakterisasi mikropori dan mesopori dilakukan. Metode yang umum digunakan untuk mendapatkan informasi tentang adsorpsi mikropori

dan mesopori meliputi metode t-plot, alfa plot, dan isoterm DR. Metode t-plot mampu menampilkan data mikropori, luas permukaan spesifik mesopori, dan luas permukaan eksternal. Volume teradsorpsi V_a terhadap ketebalan dinding t , yang menggambarkan jumlah nitrogen yang diadsorpsi pada permukaan, dapat digambarkan secara statistik pada rentang pembentukan lapisan kedua nitrogen teradsorpsi, menghasilkan kemiringan yang sesuai dengan luas permukaan mesopori dan luas permukaan eksternal, sedangkan intersepnya mewakili volume mikropori spesifik. Berbeda dengan alfa-plot yang merupakan metode perbandingan, posisi t pada t-plot digantikan oleh α_s , yaitu rasio V_a/V_x dengan $\alpha_s = 1$ pada $P/P_0 = 0,4$. Metode t-plot dan alfa-plot sering digunakan untuk mengidentifikasi mikropori, tetapi bentuk dan rentang linearisasi dari t-plot atau alfa-plot jarang disajikan secara menyeluruh. Informasi sering kali terbatas pada bentuk komentar atau interpretasi tentang material tanpa rincian pengukuran mikropori. Dalam penelitian ini, t-plot disajikan dalam bentuk kurva dan menghasilkan luas permukaan mikropori dan volume pori sebagai hasilnya.

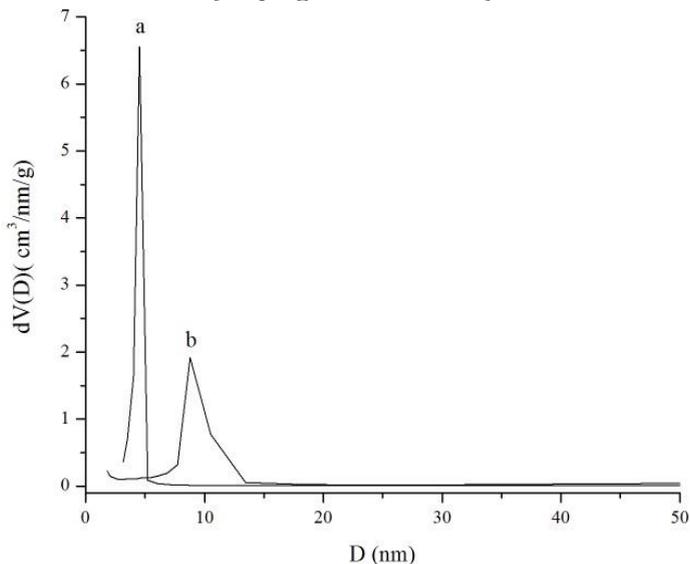


Gambar 35. Kurva t-plot sampel a. SBA-15 dan b. KM

Gambar 35 menampilkan kurva t-plot dari sampel KM dan SBA-15. Luas mikropori sampel KM dan SBA-15 masing-masing adalah 197 dan 41 m^2/g . Luas mikropori pada sampel KM lebih tinggi daripada

pada SBA-15. Perbedaan ini diduga terkait dengan karakteristik pori pada masing-masing material, di mana sampel KM memiliki distribusi ukuran pori yang lebih sempit dalam rentang 1-5 nm, sedangkan SBA-15 memiliki distribusi ukuran pori dalam rentang 5-10 nm. Kehadiran mikropori pada sampel KM dapat dijelaskan melalui efek proses replikasi, di mana mikropori pada SBA-15 mengalami konversi menjadi mikropori karbon yang lebih kecil. Dengan demikian, mikropori pada sampel KM diperkirakan memiliki ukuran lebih kecil daripada mikropori pada SBA-15. Oleh karena itu, pada berat yang sama, jumlah mikropori pada sampel KM lebih banyak daripada pada SBA-15.

Luas permukaan spesifik pada material karbon mesopori KM mencapai $756 \text{ m}^2/\text{g}$, sementara pada SBA-15 hanya $550 \text{ m}^2/\text{g}$, sebagaimana tercantum dalam Tabel 6.1. Tingginya luas permukaan pada sampel KM diduga disebabkan oleh kontribusi heterogenitas permukaan dan sumbangan mikropori pada material, yang disebabkan oleh keberadaan mikroporositas pada struktur karbon. Fenomena ini juga dapat dijelaskan oleh kontribusi pori ekstra (non-pori atau pori eksternal) yang terbentuk akibat proses replikasi yang tidak sempurna. Prinsip ini secara otomatis akan mengurangi mesoporositas material (Maylagan et al., 2012).



Gambar 36 Profil distribusi ukuran pori cabang desorpsi BJH sampel: a. karbon mesopori KM dan b. silika mesopori SBA-15

Gambar 36 menampilkan kurva distribusi ukuran pori dari sampel KM dan SBA-15. Distribusi ukuran pori yang sempit pada sampel karbon mesopori KM terukur sekitar 4,06 nm. Diameter pori rata-rata pada sampel KM adalah sekitar 5,20 nm, sementara distribusi ukuran pori terhitung sebesar 4,06 nm berdasarkan metode BJH dari data pada cabang desorpsi. Profil distribusi ukuran pori yang berbeda dapat diamati antara sampel KM dan SBA-15. Karbon mesopori KM menunjukkan distribusi ukuran pori yang sempit, dengan ukuran pori sekitar 4,05 nm, sementara distribusi ukuran pori pada SBA-15 relatif lebih lebar, yaitu sekitar 8,60 nm. Hal ini menandakan berhasilnya proses penghapusan silika dari struktur SBA-15. Meskipun volume pori karbon mesopori KM ($0,999 \text{ cm}^3/\text{g}$) sedikit lebih rendah daripada volume pori SBA-15 ($1,020 \text{ cm}^3/\text{g}$), luas permukaan sampel KM ($756 \text{ m}^2/\text{g}$) lebih tinggi daripada luas permukaan SBA-15. Kedua fakta ini diduga berkaitan dengan peran mikropori yang berpengaruh pada sifat mesoporositas sampel. Konfirmasi lebih lanjut terhadap informasi ini dapat ditemukan dalam Tabel 17.

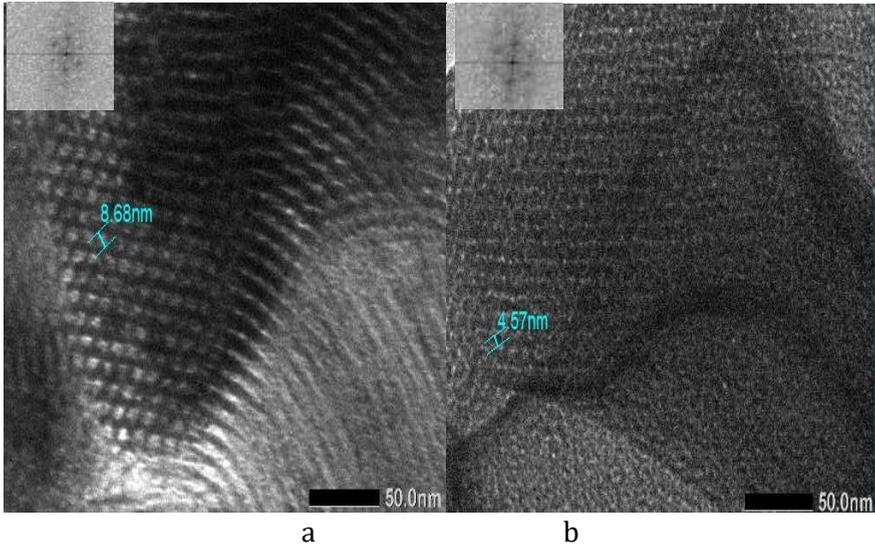
Tabel 17 Parameter tekstural karbon mesopori gelatin KM dan SBA-15

| Sampel | SBET (m^2/g) | S _{me} (m^2/g) | % me | V _t (cm^3/g) | D _{des} (nm) | D _{TEM} (nm) | a_o (nm) | t (nm) |
|--------|-----------------------------------|--|---------|--|--------------------------|--------------------------|---------------|-----------|
| SBA-15 | 556 | 515 | 95 | 1,02 | 8,76 | 8,68 | 11,40 | 2,72 |
| KM | 756 | 612 | 81 | 0,99 | 4,06 | 4,57 | 10,39 | 5,82 |

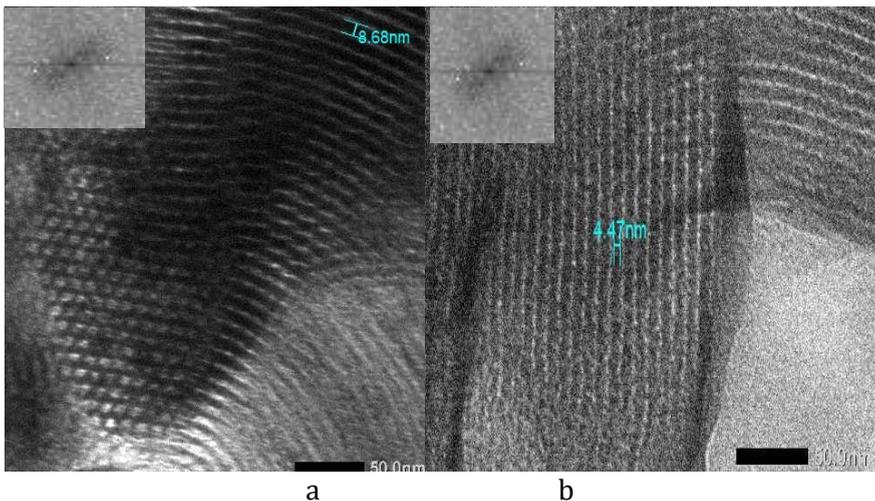
S_{BET} adalah Luas permukaan, S_{me} adalah luas permukaan meso *plot*, V_t adalah volume pori total, D_{des} dan D_{TEM} berturut-turut adalah diameter pori dari data cabang desorpsi (distribusi ukuran pori) dan TEM, a_o = unit sel parameter hasil SAXRD, t = ketebalan dinding ($a_o - D_{\text{TEM}}$)

Tabel 17 yang menunjukkan mesoporositas SBA-15 dan KM berturut-turut adalah 95% dan 81%. Pengurangan unit sel parameter dengan diameter hasil pengukuran TEM menghasilkan nilai ketebalan dinding (Ryoo *et al.*, 1999). Karbon mesopori memiliki ketebalan dinding 5,82 nm sedangkan SBA-15 memiliki ketebalan dinding 2,72 nm. Diameter pori karbon mesopori KM dan SBA-15 menurut pengukuran TEM berturut-turut 4,57 dan 8,68 nm. Nilai ketebalan dinding karbon mesopori berhubungan erat dengan nilai diameter pori SBA-15 sebagai cetakan. Hal didasari fakta bahwa dinding karbon

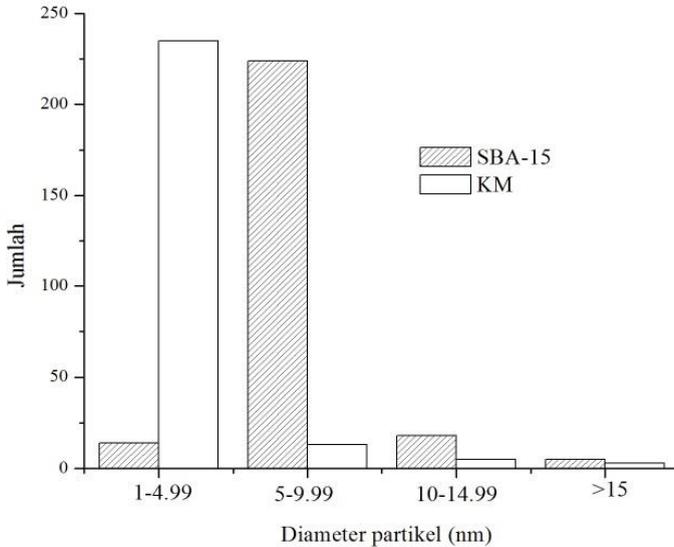
mesopori merupakan bekas pori silika mesopori SBA-15 yang terisi oleh prekursor karbon selama sintesis sebaliknya. Hal ini akan dibahas dalam paparan berikut.



Gambar 37 TEM sampel: a. SBA-15 dan b. karbon mesopori KM tampak muka. (Inset adalah pola FFT)



Gambar 38 TEM sampel: a. SBA-15 dan b. karbon mesopori KM tampak samping. (Inset adalah difraktogram FFT)



Gambar 39 Profil histogram distribusi ukuran partikel dari gambar TEM dari sampel KM dan SBA-15 yang dihitung dengan *scion image*

Gambar 37 dan Gambar 38 menunjukkan hasil TEM dari sampel karbon mesopori KM dan SBA-15, masing-masing dilengkapi dengan pola Fast Fourier Transform (FFT). Gambar TEM menunjukkan keberadaan pori yang seragam pada kedua sampel, dengan ukuran pori sekitar 4,5 nm untuk KM dan 8,5 nm untuk SBA-15, dilihat dari arah vertikal maupun horizontal. Keseragaman ukuran pori ini ditegaskan melalui histogram distribusi ukuran partikel yang dihasilkan dari gambar TEM (Gambar 39). Distribusi ukuran partikel pada sampel KM didominasi oleh partikel seragam dengan ukuran 1-5 nm, sementara distribusi ukuran partikel pada SBA-15 menunjukkan dominasi partikel seragam dalam kisaran 5-10 nm. Fakta ini konsisten dengan distribusi ukuran pori yang dihitung dari data adsorpsi-desorpsi nitrogen pada sampel KM dan SBA-15, yaitu sekitar 4,06 nm dan 8,5 nm. Hal ini memperkuat kesimpulan bahwa hasil pengukuran ukuran pori pada sampel KM dan SBA-15 tidak memiliki perbedaan yang signifikan meskipun menggunakan dua instrumen yang berbeda.

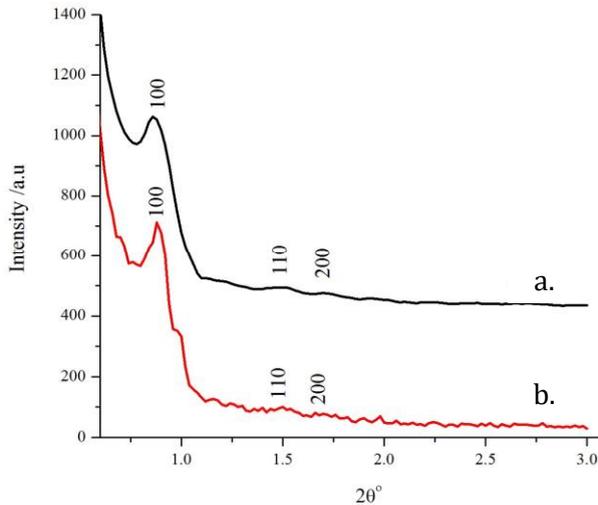
Stabilitas struktur sampel KM dapat diidentifikasi dengan mendeteksi adanya cacat struktur melalui TEM. Keteraturan struktur dan fitur mikroskopik material diamati menggunakan Transmission

Electron Microscope (TEM) dengan analisis Fast Fourier Transform (FFT), yang menggunakan program pengolah data Scion Image. FFT, selain sebagai transformasi seperti yang dijelaskan oleh Zaefferer et al. (2009), juga berfungsi sebagai penyaring panjang gelombang (wavelet filter) untuk mengurangi noise pada data. Hasil FFT ditampilkan dalam bentuk titik dengan pola yang mencerminkan keteraturan data yang dianalisis.

Sampel karbon mesopori KM menunjukkan struktur heksagonal teratur dengan grup ruang $p6mm$. Hal ini ditegaskan oleh pola titik-titik hitam yang terbentuk pada FFT (inset Gambar 37), yang membentuk pola heksagonal ketika titik-titik tersebut dihubungkan dengan garis ketika dilihat dari arah vertikal. Pola titik-titik pada FFT yang membentuk segi enam mengindikasikan susunan heksagonal dari pori (Zaefferer et al., 2009). Sementara itu, pola titik-titik pada FFT yang sejajar merepresentasikan susunan batang karbon ketika diamati dari arah horizontal.

Gambar 37b menunjukkan adanya sedikit tumpukan tidak teratur (*stacking faults*) yang terlihat pula pada pola FFT yang samar. Fenomena ini diperkirakan akibat sebagian kerangka mengalami sedikit kerusakan selama proses preparasi (Despetis et al., 2011). Hasil pengamatan TEM pada KM memberikan kesimpulan bahwa karbon mesopori memiliki morfologi yang sama dengan silika SBA-15 yang menandai keberhasilan proses replikasi. Ukuran pori karbon mesopori KM hasil pengukuran TEM tidak berbeda signifikan dengan hasil pengukuran dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen sehingga ukuran pori material diperkirakan berada di antara kisaran hasil pengukuran kedua instrument tersebut.

Hasil TEM serta pola FFT karbon mesopori pada penelitian ini tidak berbeda jauh dengan karbon mesopori peneliti sebelumnya hasil penelitian Maiyalagan et al. (2012). Ilustrasi tentang hubungan gambar TEM serta FFT dengan bentuk kerangka pori karbon mesopori digambarkan oleh Maylagan et al. (2012) dalam laporan penelitiannya tersebut. Ilustrasi yang hampir mirip juga telah digambarkan oleh Karakasides et al. (2008) tentang bentuk kerangka karbon dari hasil TEM. Kedua hasil penelitian ini menunjukkan bahwa KM telah mendekati kualitas karbon mesopori hasil penelitian terdahulu meskipun morfologi dan pola FFT KM nampak sedikit samar akibat penumpukan material. Parameter keberhasilan replikasi karbon dapat dilihat dari hasil difraksi XRD.



Gambar 40 Difraksi sinar-X sudut kecil (SAXRD) pada sampel a. karbon mesopori dan b. SBA-15

Gambar 40 menunjukkan pola difraksi SAXRD pada material karbon mesopori KM, dengan tiga puncak karakteristik pada sudut 2θ sekitar $0,8^\circ$, $1,6^\circ$, dan $1,8^\circ$, yang terindeks sebagai (1 0 0), (1 1 0), dan (2 0 0). Ketiga puncak ini adalah tanda khas dari struktur tiga dimensi yang berbentuk heksagonal dengan space group $p6mm$. Hal ini mengindikasikan bahwa karbon mesopori KM memiliki struktur teratur yang sama dengan SBA-15. Temuan ini mendukung hasil penelitian sebelumnya (Joo et al., 2000; Kruk et al., 2006; Vinu et al., 2009) yang menunjukkan bahwa KM mempertahankan struktur dasar dari induknya, yaitu silika mesopori SBA-15. Puncak (100) khusus untuk karbon mesopori, dan puncak (100) pada sampel KM lebih rendah dibanding pada SBA-15, mengindikasikan adanya ketidakteraturan pada sebagian kecil sampel. Temuan ini konsisten dengan hasil analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen dan pengamatan TEM.

Pola difraksi dari karbon mesopori menggambarkan keteraturan struktur melalui nilai d-spacing, seperti yang terlihat pada Tabel 17 dan Gambar 40. Parameter kisi (a_0) untuk SBA-15 adalah sekitar 10,4 nm, dengan ketebalan dinding yang dihitung sekitar 2,82 nm. Nilai ini mendekati setengah dari diameter rata-rata pori KM (5,2 nm) yang dihitung melalui metode BJH dari data adsorpsi nitrogen. Selisih parameter kisi antara SBA-15 dan KM adalah sekitar

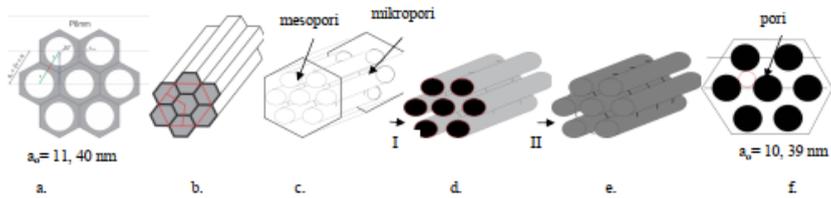
10%, sementara selisih diameter pori yang dihitung melalui ketebalan dinding dan metode BJH adalah sekitar 8%. Kedua nilai ini sangat mendekati satu sama lain. Fenomena ini dapat dijelaskan oleh proses replikasi.

Pembentukan pori pada karbon mesopori umumnya terjadi selama proses replikasi cetakan SBA-15 (Vinu et al., 2009; Kruk et al., 2006). Gambar 6.8 mengilustrasikan proses replikasi SBA-15 menjadi karbon mesopori. Ilustrasi ini didasarkan pada geometri dan ukuran pori yang diperoleh dari pengukuran XRD, adsorpsi-desorpsi nitrogen, dan TEM, dengan modifikasi dari ilustrasi yang dibuat oleh Karakasides et al. (2009) dan Maylagan et al. (2010). Ilustrasi ini menggambarkan bahwa SBA-15 memiliki struktur pori heksagonal dengan mikropori atau mesopori kecil pada dinding sebagai jembatan yang menghubungkan saluran utama tabung mesopori. Ketika prekursor karbon mengisi seluruh ruang dalam SBA-15, terbentuklah kerangka karbon dengan struktur pejal. Proses ini diperfeksikan dengan pelepasan kerangka silika. Setelah dinding silika dilepaskan, dinding tersebut berubah menjadi saluran kosong dalam pori karbon. Hal ini menyiratkan bahwa pori karbon sebenarnya adalah posisi bekas dinding silika yang telah dilepaskan. Fakta ini mengkonfirmasi bahwa ukuran pori karbon mesopori sekitar dua kali lipat dari ketebalan dinding SBA-15. Temuan ini konsisten dengan hasil penelitian ini, di mana diameter rata-rata KM sekitar 5,20 nm mendekati dua kali ketebalan dinding SBA-15 yang sekitar 2,72 nm. Fenomena kerusakan struktur teramati dengan jelas pada pengamatan TEM, difraksi SAXRD, dan analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen, meskipun karbon mesopori KM memiliki struktur yang sama dengan SBA-15. Kerusakan struktur ini ditandai oleh tumpukan beberapa lapisan karbon pada gambar TEM, yang diperkirakan terjadi akibat penyusutan struktur selama proses karbonisasi dan pelarutan kerangka silika. Keseluruhan proses ini menghasilkan diameter pori replika karbon yang lebih kecil. Jika sistem pori pada sampel karbon mesopori tereplikasi dengan sempurna, struktur dasar produk akhir diperkirakan akan berupa susunan batang karbon tiga dimensi yang padat, dengan ukuran mesopori terhubung oleh batang pendek. Meskipun terdapat beberapa kerusakan morfologi, karakter pori dan struktur kerangka karbon secara keseluruhan tidak berbeda secara signifikan dengan hasil penelitian sebelumnya oleh Joo et al. (2001),

Govindasamy et al. (2009), Maiyalagan et al. (2012), Lund et al. (2010), dan Nejad et al. (2013).

Mikropori diperkirakan muncul dari tiang penyangga antara batang mesopori. Pembentukan mikropori pada karbon menurut Berreta (2009) dapat terjadi akibat hilangnya gas atau elemen selain karbon selama proses karbonisasi. Proses dekomposisi air, ammonia, atau elemen lain yang lebih besar akan meninggalkan bekas berupa cacat struktur berupa celah kecil (mikropori) (Berreta, 2009). Dalam penelitian ini, mikropori diperkirakan terbentuk bukan karena dekomposisi elemen kecil seperti hidrogen atau nitrogen, karena molekul gas tersebut berukuran kecil dan mampu berdifusi dengan cepat tanpa meninggalkan cacat.

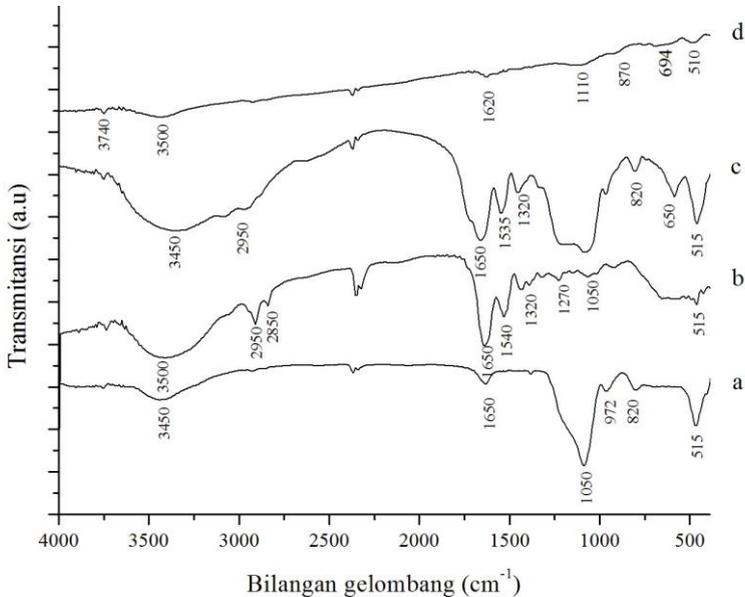
Kehadiran nitrogen dan hidrogen dalam elemen dapat meninggalkan bekas pori kecil pada karbon. Pori-pori ini akan menyatu kembali selama proses penyusutan kerangka selama karbonisasi pada suhu tinggi, membentuk dinding pori karbon yang kokoh. Pelepasan nitrogen dan hidrogen selama proses sintesis dapat diidentifikasi dengan membandingkan perubahan beberapa parameter seperti gugus fungsi, unsur penyusun, pola dekomposisi termal, dan data kalorimetri antara prekursor dan karbon mesopori. Untuk tujuan tersebut, pengamatan tahapan sintesis karbon mesopori dilakukan dengan menggunakan sampel gelatin murni (GC), komposit gelatin-SBA-15 sebelum pirolisis (GC-S1), komposit gelatin-SBA-15 setelah pirolisis (GC-S2), dan karbon mesopori (KM) sebagai sampel uji.



Gambar 41 Ilustrasi kerangka karbon mesopori

Keterangan:

a. Bentuk dua dimensi pori SBA-15 tampak muka; b. Bentuk 3 dimensi kerangka pori SBA-15; c. Posisi mikro dan mesopori pada kerangka SBA-15; d. SBA-15 yang telah terisi prekursor karbon setelah pirolisis; e. kerangka karbon mesopori setelah pelepasan silika; f. Bentuk dua dimensi pori karbon mesopori tampak muka I = Proses infiltrasi prekursor karbon dilanjutkan pirolisis 900°C selama 3 jam, aliran nitrogen II= Proses pelepasan silika dengan HF



Gambar 42 Spektra FTIR sampel: a. SBA-15, b. gelatin GC, c. komposit GC-S1 dan d. karbon mesopori KM

Gambar 42 adalah spektra FTIR semua sampel yang menunjukkan perbedaan serapan serta gugus fungsi pada masing-masing sampel. Karakter spektra gelatin pada sampel GC nampak dengan munculnya ikatan amina pada area gugus amida A ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$), amida I ($1636-1661\text{ cm}^{-1}$), amida II ($1549-1558\text{ cm}^{-1}$) dan amida III ($1200-1300\text{ cm}^{-1}$). Hal ini sesuai dengan spektra hasil penelitian Abbe dan Krimm, 1972; Said dan Babu, 2001; Jackson *et al.*, 1995). Spektra FTIR dari matrik silika SBA-15 yang menunjukkan pita TO4 dari Si-O-Si pada 1050 cm^{-1} . Menurut beberapa peneliti terdahulu, spektra silika mesopori SBA-15 memiliki karakter pita FTIR pada $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ dan $800-900\text{ cm}^{-1}$ yang masing-masing mewakili vibrasi regangan asimetrik dan simetrik dari Si-O-Si dan pita lebar pada $2600-3800$ adalah regangan O-H dari ikatan hidrogen pada O-H (McDonald, 1958; Morrow *et al.*, 1991; Zecchina *et al.*, 1992).

Spektra FTIR dari komposit karbon-silika pada sampel GC-S1 menunjukkan karakteristik regangan ikatan Si-O-Si pada bilangan gelombang 550, 820, dan 1050 cm^{-1} , serta regangan ikatan Si-OH pada 970 cm^{-1} . Puncak pada bilangan gelombang 2952 dan 3480 cm^{-1} pada sampel GC-S1 mengindikasikan adanya regangan ikatan rantai alkil -CH₂ dari alkil amina. Hal ini menunjukkan adanya interaksi antara gelatin yang terkandung dalam sampel dengan matriks silika SBA-15. Puncak-puncak khas Si-O-Si dan alkil amina ini muncul setelah prekursor karbon dimasukkan ke dalam pori silika mesopori SBA-15, mengindikasikan adanya interaksi antara unsur Si dalam silika dan gugus amina dari gelatin. Selain itu, puncak serapan pada bilangan gelombang 1566 dan 1398 cm^{-1} menunjukkan regangan C-O yang berasal dari asam amino dan karboksilat, mengkonfirmasi keberadaan gelatin dalam matriks silika.

Fakta yang diperoleh dari spektra FTIR dapat digunakan untuk mengidentifikasi interaksi yang terjadi selama proses sintesis. Berreta (2009) memberikan beberapa batasan atau syarat untuk interaksi antara prekursor dan cetakan dalam sintesis. Pertama, interaksi tersebut harus cukup stabil sehingga prekursor memiliki waktu untuk bereaksi dan terkondensasi, tetapi tidak terlalu stabil sehingga cetakan dapat dilepaskan. Kedua, struktur yang dihasilkan setelah penghilangan cetakan harus tetap stabil. Ketiga, selama proses kondensasi, cetakan dan prekursor harus membentuk struktur yang teratur. Interaksi antara cetakan dan prekursor sangat penting karena

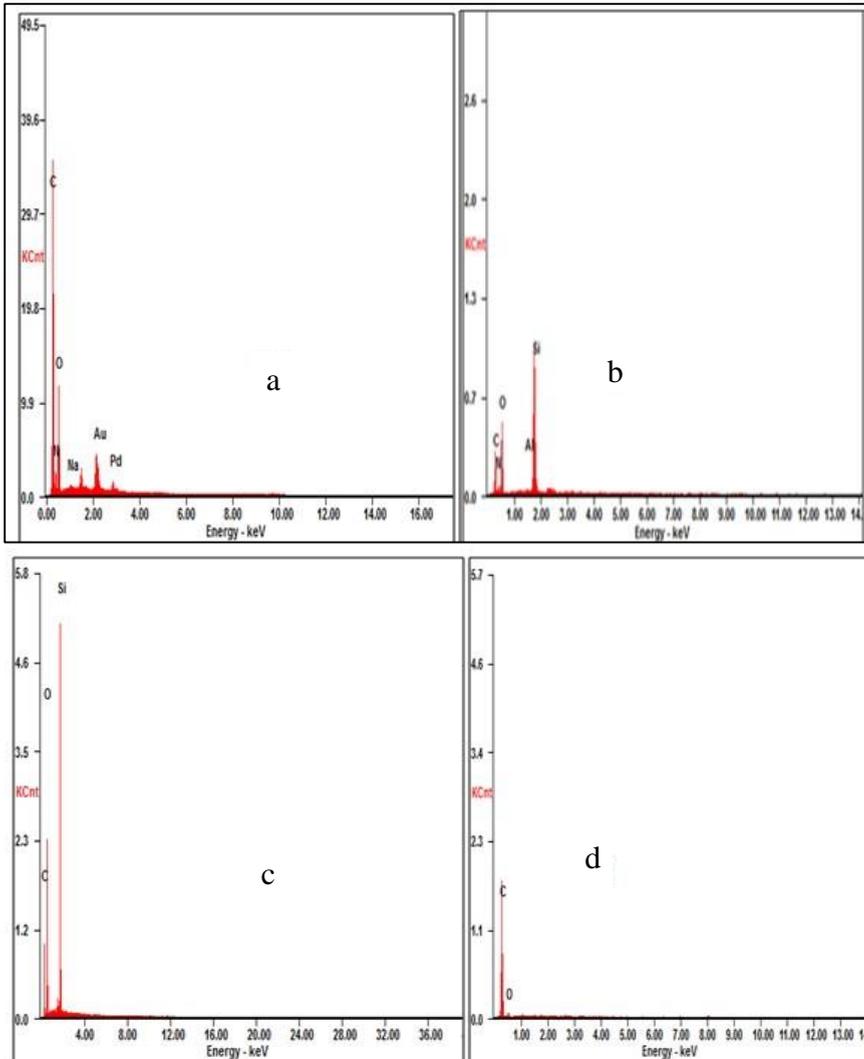
harus berhasil dalam memisahkan fase non-karbon serta membentuk pori karbon (Berreta, 2009).

Dalam penelitian ini, interaksi utama terjadi antara gelatin sebagai prekursor karbon dan matriks silika SBA-15 sebagai cetakan. Secara umum dalam sintesis karbon mesopori, Berreta (2009) mengklasifikasikan empat jenis interaksi antara cetakan dan prekursor: interaksi elektrostatik, ikatan hidrogen, kombinasi ikatan hidrogen dan elektrostatik, serta ikatan kovalen. Dalam penelitian ini, interaksi pada komposit karbon-silika pada sampel GC-S1 kemungkinan bukan merupakan interaksi elektrostatik, karena dalam kategori ini baik cetakan maupun prekursor harus memiliki muatan listrik. Interaksi elektrostatik dapat terjadi langsung jika muatan berbeda tanda (+ dan -), atau melalui perantara ion jika muatan sama.

Kemungkinan terbesar adalah bahwa interaksi antara gelatin dan silika masuk dalam kategori ikatan hidrogen. Kriteria interaksi yang melibatkan ikatan hidrogen adalah cetakan dan prekursor harus netral, tetapi dapat mendukung ikatan hidrogen atau interaksi antar-dipol. Kategori ketiga adalah kombinasi ikatan hidrogen dan elektrostatik, di mana cetakan netral berinteraksi dengan prekursor yang bermuatan, dengan bantuan ikatan hidrogen dari gugus asam atau hidroksil pada prekursor. Selama proses impregnasi, larutan gelatin melibatkan asam sulfat sebagai katalisator. Ini menunjukkan bahwa asam dalam larutan gelatin membantu interaksi elektrostatik dengan dinding SBA-15 yang netral. Oleh karena itu, kemungkinan besar interaksi antara gelatin dan SBA-15 adalah kombinasi dari ikatan hidrogen dan elektrostatik. Rincian yang lebih rinci adalah bahwa interaksi ikatan hidrogen terjadi antara gugus amina pada gelatin dan spesi silika, sementara interaksi elektrostatik terjadi antara larutan gelatin dengan bantuan hidrogen asam sulfat dengan spesi silika. Jenis interaksi keempat, yaitu ikatan kovalen, memiliki peluang yang sangat kecil terjadi antara gelatin dan silika selama proses sintesis.

Spektra FTIR pada sampel KM menunjukkan puncak serapan yang lebar pada bilangan gelombang 3600-3100 cm^{-1} tidak hanya mengindikasikan adanya sejumlah ikatan hidrogen namun juga menggambarkan adanya sejumlah air yang terserap pada permukaan sampel. Pita serapan pada kisaran 1300-1000 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi regangan ikatan C-O yang disajikan pada beberapa

gugus fungsi berikut yaitu anhidrida ($980-1300\text{ cm}^{-1}$), ester ($1150-1080\text{ cm}^{-1}$), lakton ($1160-1370\text{ cm}^{-1}$), alkohol ($1280-1050\text{ cm}^{-1}$), fenol ($1220-1000\text{ cm}^{-1}$), dan eter ($1300-1000\text{ cm}^{-1}$). Area serapan pada kisaran panjang gelombang $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas kecil menunjukkan karakter khas vibrasi ikatan rangkap. Pada kisaran panjang gelombang tersebut, ada beberapa vibrasi yang teramati antara lain vibrasi C=C ($1680-1620\text{ cm}^{-1}$), cincin aromatik ($1600-1585\text{ cm}^{-1}$), C=O dari karboksilat ($1760-1665\text{ cm}^{-1}$), karbonil ($1600-1590\text{ cm}^{-1}$), kuinon ($1680-1550\text{ cm}^{-1}$), gugus lakton ($1790-1675\text{ cm}^{-1}$), dan anhidrida ($1880-1740\text{ cm}^{-1}$). Vibrasi gugus CH_3 dan CH_2 muncul pada kisaran $3000-2800\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 43 Profil EDAX pada sampel: a.GC, b. GC-S1, c. GC-S2 dan d.KM

Gambar 43 adalah hasil EDAX semua sampel. Analisis elemental dari semua sampel diamati menggunakan EDAX dengan tujuan untuk mendapatkan informasi konsentrasi efektif dari atom-atom penyusun material padat hasil preparasi. Sampel Ge (Gambar 43a) menunjukkan kandungan karbon yang cukup tinggi pada lapisan permukaan gelatin. Hal ini sangat sesuai dengan fakta dan teori yang memasukan gelatin

pada kategori sampel organik. Tingginya kandungan karbon pada gelatin juga mewakili adanya sifat hidrofobik. Elemen lain yang terkandung dalam gelatin adalah elemen non karbon seperti nitrogen dan oksigen yang mewakili adanya gugus fungsi pada amina atau amida. Elemen non karbon juga berkaitan dengan adanya karakter hidrofilik pada gelatin yang terbentuk dari gugus fungsi tersebut. Hasil EDAX gelatin pada penelitian ini tidak berbeda secara signifikan dengan hasil penelitian gelatin komersial yang dilakukan oleh Khazaei *et al.* (2005).

Tabel 18 Kandungan elemen dari sampel (% berat)

| Sampel | C | O | N | Si | Lainnya |
|--------|-------|-------|-------|-------|---------|
| GC | 47,98 | 29,44 | 14,42 | 0,00 | 8,16 |
| GC-S1 | 18,51 | 41,14 | 8,01 | 22,50 | 17,85 |
| GC-S2 | 21,06 | 50,20 | 0,00 | 28,73 | 0,01 |
| KM | 85,84 | 14,16 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Tabel 18 menyajikan hasil EDAX dari gelatin pada sampel GC. Hasil analisis ini menunjukkan bahwa gelatin yang diekstraksi pada penelitian ini tidak berbeda secara signifikan dengan hasil penelitian gelatin komersial yang dilakukan oleh Khazaei *et al.* (2005) dan Mondragon *et al.* (2015). Ini mengindikasikan bahwa kualitas gelatin yang diekstraksi dalam penelitian ini telah sesuai dengan standar kualitas gelatin komersial. Hasil analisis elemen juga menunjukkan keberadaan elemen natrium dalam sampel gelatin, dengan persentase sekitar 4%. Kandungan natrium ini mungkin berasal dari sisa-sisa proses ekstraksi gelatin yang melibatkan NaOH sebagai agen basa. Elemen-elemen lain seperti Au dan Pd dalam sampel Ge kemungkinan merupakan impuritas yang berasal dari penggunaan peralatan atau bahan baku, karena keadaan ini terjadi pada semua sampel. Hasil analisis elemen dari proses konversi gelatin menjadi karbon juga disajikan dalam Tabel 18.

Gambar 43b menunjukkan hasil EDAX dari sampel GC-S1, yang merupakan campuran gelatin dan SBA-15 yang telah mengalami dehidrasi dan karbonisasi parsial pada suhu 100-160°C selama 7 jam. Sampel GC-S1 memiliki komposisi karbon sebesar 18,5%, silika 22,5%, nitrogen 8,0%, oksigen 44,5%, dan elemen-elemen lain sekitar 17,8%. Kandungan silika hampir setara dengan kandungan karbon, mengindikasikan adanya interaksi antara setiap elemen silika dengan

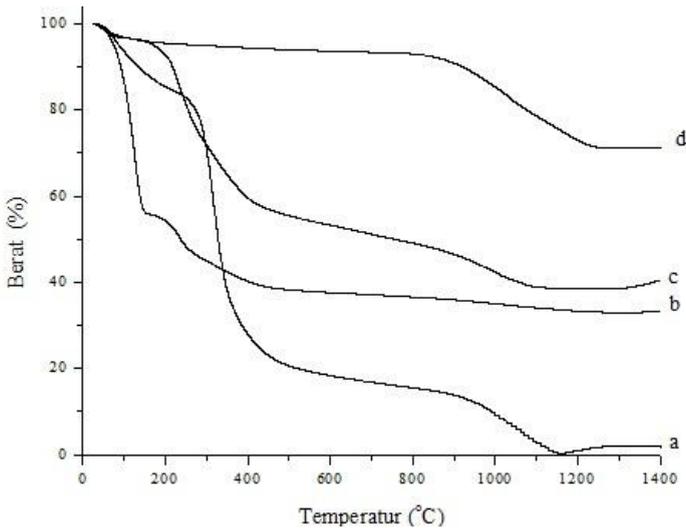
setiap elemen karbon. Interaksi ini diduga terjadi melalui ikatan hidrogen antara gugus amina pada gelatin dan spesi silika dari SBA-15. Hasil ini juga mendukung klaim Hsu et al. (2007) bahwa interaksi antara Si pada SBA-15 dan gugus amina pada gelatin melibatkan ikatan hidrogen, karena gelatin memiliki banyak gugus amino yang memiliki afinitas tinggi untuk berinteraksi dengan silika.

Sampel GC-S1 memiliki kandungan nitrogen sekitar 8%, sementara pada gelatin (sampel Ge) kandungan nitrogennya sekitar 15%. Perbedaan ini mengindikasikan bahwa terjadi pelepasan nitrogen pada gelatin selama proses dehidrasi dan karbonisasi parsial. Interaksi antara Si pada SBA-15 dan gugus amina pada gelatin terjadi hanya selama proses infiltrasi dan menghilang selama proses pirolisis. Ini dapat dilihat dari kandungan nitrogen dalam sampel GC-S2 yang menjadi 0%, sementara pada komposit GC-S1 masih terdapat kandungan nitrogen sekitar 8%.

Hilangnya nitrogen setelah proses pirolisis dan peningkatan kandungan karbon pada sampel GC-S2 menunjukkan bahwa selama proses karbonisasi dalam aliran gas inert (argon dalam penelitian ini), semua atom nitrogen akan hilang dari struktur sehingga seluruh molekul gelatin dapat terkonversi menjadi karbon. Hal ini diperkuat oleh kandungan karbon yang tinggi pada sampel KM, yaitu sekitar 85,84%. Sampel KM hanya mengandung elemen karbon dan oksigen setelah proses karbonisasi pada suhu 900°C, yang diikuti dengan pelepasan silika menggunakan NaOH atau HF. Ini menunjukkan bahwa terjadi konversi sempurna dari molekul gelatin menjadi karbon selama proses karbonisasi.

Spektrum sampel KM menunjukkan hilangnya pita serapan pada bilangan gelombang 550, 795, 1080, dan 2850 cm⁻¹. Hilangnya pita-pita ini mengindikasikan bahwa ikatan antara silika dan alkil amina telah dilepaskan dengan sempurna setelah perlakuan dengan NaOH. Fenomena ini juga terlihat pada kurva termogravimetri (TGA) yang digunakan untuk mengkarakterisasi dekomposisi termal sampel Ge, GC-S1, GC-S2, dan KM (Gambar 44). Pada sampel gelatin, berat sampel berkurang dalam tiga tahap reaksi. Pertama, pada suhu 20–250°C, berat sampel berkurang sekitar 17% yang menunjukkan hilangnya air dari struktur gelatin. Kedua, berat gelatin berkurang sekitar 18% pada suhu 250–420°C yang diperkirakan disebabkan oleh degradasi termal rantai polimer gelatin. Ketiga, pada suhu 420–900°C, berat sampel berkurang sekitar 17% yang menunjukkan terjadinya

tahap karbonisasi awal pada material polimer. Tahap terakhir adalah tahap akhir karbonisasi, di mana semua molekul karbon berubah menjadi karbon dalam rentang suhu antara 900-1400°C. Tabel 6.3 juga menunjukkan perubahan berat sampel selama proses termogravimetri.



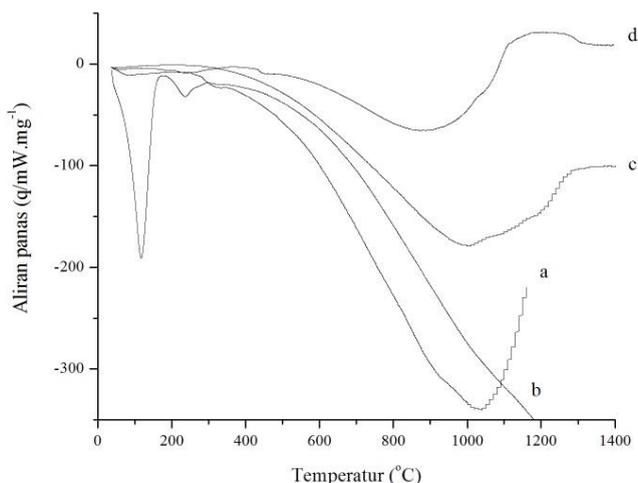
Gambar 44 Kurva TGA dari sampel (a) GC, (b) GC-S1, (c) GC-S2 dan (d) KM

Gambar 44 adalah kurva TGA dari satu seri sampel. Pada sampel GCS1, kurva gravimetri menunjukkan adanya dua tahap degradasi termal yang mengakibatkan dekomposisi air. Pada temperatur 25–190°C diduga area hilangnya air pada permukaan gelatin dan SBA-15 sedangkan pada temperatur 190-225°C terindikasi sebagai hilangnya air pada struktur gelatin-SBA-15. Pergeseran temperatur yang teramati pada sampel GC-S1 dan GC-S2 diperkirakan muncul karena adanya interaksi antara gelatin dan SBA-15.

Kurva TGA menunjukkan adanya kemungkinan adanya interaksi antara gugus amina (NH_2^-) pada gelatin dan silika pada SBA-15 (Si-O-Si or Si-OH) melalui ikatan hidrogen seperti yang dinyatakan oleh Hsu *et al.* (2007). Interaksi antara gugus amina dan silika diperkirakan mampu meningkatkan kestabilan termal struktur komposit dari gelatin dan SBA-15. Berat gelatin pada temperatur 1160-1200°C adalah nol yang menggambarkan rendahnya stabilitas

termal gelatin, namun disisi lain pada kisaran temperatur yang sama, sampel GC-S1 dan GC-S2 masih memiliki berat sekitar 40 dan 50% (Tabel 18). Hasil ini mengindikasikan bahwa interaksi antara gugus amina pada gelatin ($-NH_2$) dan silika mesopori SBA-15 sebagai cetakan mampu meningkatkan stabilitas struktur komposit pada temperatur tinggi. Sampel KM masih memiliki berat sekitar 80% pada temperatur tinggi (1200-1400°C) yang mengindikasikan stabilitas thermal KM tinggi karena kerangka karbon tidak mudah rusak pada temperatur tinggi. Di antara semua sampel, KM memiliki stabilitas termal paling tinggi diperkirakan karena disintesis pada temperatur tinggi dan penggunaan metode cetakan padat yang mampu menghasilkan karbon dengan kestabilan dan keteraturan pori yang baik. Pada hasil TGA semua sampel dapat dipetakan menjadi 6 area dekomposisi yaitu:

1. Temperatur 0-100°C: area dimana dominan terjadi dekomposisi air pada permukaan dibanding air pada kerangka internal.
2. Temperatur 100-250°C adalah area dekomposisi air yang berada pada struktur material (kerangka internal) yang diduga akibat pembesaran pori karena regangan struktur dari pemanasan. Semua sampel pada penelitian ini mengalami fase pelepasan air
3. Temperatur 250-400°C area dimana dominan terjadi dekomposisi struktur organik dibanding anorganik yang diduga akibat lemahnya ikatan antar elemen pada molekul organik yang pada penelitian ini diwakili gelatin
4. Temperatur 400-900°C adalah area dimana terjadi dominasi dekomposisi elemen anorganik dibanding organik karena kestabilan termal material anorganik lebih tinggi dari material organik. Pada penelitian ini terlihat peran silika mesopori SBA-15 sebagai penstabil struktur pada komposit karbon-silika
5. Temperatur 900-1400°C adalah karbonisasi dan pelepasan CO_2 dalam jumlah besar dapat dilihat jelas perbandingannya terutama pada gelatin dan KM.
6. Temperatur 1400-1500°C adalah area grafitisasi dan kristalisasi material sekaligus area temperatur dimana dapat ditentukan derajat kestabilan suatu material.



Gambar 45 Kurva DSC sampel (a) GC, (b) GC-S1, (c) GC-S2 dan (d) KM

Gambar 45 menampilkan Kurva Differential Scanning Calorimetry (DSC) dari berbagai sampel, termasuk gelatin GC, komposit sebelum dan sesudah pirolisis, serta sampel karbon mesopori KM. Dari analisis pemetaan area dekomposisi termal, dapat disimpulkan bahwa sampel karbon mesopori KM memiliki kestabilan termal yang paling tinggi di antara semua sampel, hal ini disebabkan oleh pembentukan struktur yang rigid, seragam, dan padat. Kestabilan termal juga dapat diamati melalui jumlah panas yang diserap atau dilepaskan oleh material selama proses dekomposisi. Ini terlihat pada kurva DSC untuk semua sampel (Gambar 6.12), yang menunjukkan karakteristik transisi endotermik saat terjadi perubahan struktur material pada berbagai rentang suhu pemanasan.

Data dan kurva DSC menunjukkan bahwa struktur triple helix gelatin mengalami perubahan karena terjadi proses denaturasi protein pada suhu sekitar 190°C. Proses konversi molekul gelatin menjadi karbon memerlukan energi yang lebih tinggi. Tabel 19 juga menunjukkan bahwa konsumsi energi untuk mendekomposisi sampel GC-S1 lebih tinggi daripada GC-S2. Hal ini terjadi karena komposit GC-S1 memiliki banyak gugus fungsional seperti amina, karboksil, dan alkil, yang menghasilkan perubahan termal yang lebih kompleks.

Kurva DSC juga menunjukkan bahwa sampel karbon mesopori KM memiliki karakteristik endotermik yang paling rendah dibandingkan dengan sampel lainnya. Ini mengindikasikan bahwa sampel KM memiliki stabilitas termal yang tinggi karena struktur karbon yang telah terbentuk dengan baik serta komposisi permukaan yang terdiri dari unsur karbon dan oksigen.

Tabel 19 Pengaruh temperatur terhadap berat sampel selama dekomposisi

| Sampel | Berat (%) | | | Berat Sisa (%) | |
|--------|-----------|-----------|-----------|----------------|---------------|
| | 20-250°C | 250-420°C | 420-900°C | 900-1400°C | 1400 - 1500°C |
| GC | 17,3 | 55,7 | 15,5 | 0,1 | 0,1 |
| GC-S1 | 41,1 | 17,2 | 1,7 | 40,0 | 40,0 |
| GC-S2 | 4,7 | 30,1 | 15,1 | 50,1 | 50,0 |
| KM | 4,3 | 0,1 | 0,1 | 79,8 | 80,0 |

Tabel 19 memperlihatkan temperatur transisi yang dihasilkan dari data DSC. Pada sampel komposit gelatin-SBA, transisi pada temperatur rendah sulit untuk diamati karena intensitas sinyal yang rendah. Kurva DSC pada gelatin juga mengindikasikan adanya tiga tahap transisi struktur gelatin. Kehadiran berbagai gugus fungsi pada molekul gelatin, seperti karboksilat, amina, alkil, dan lainnya, yang berkonversi menjadi molekul karbon seiring dengan meningkatnya suhu, menyebabkan munculnya tiga tahap transisi tersebut. Walaupun demikian, struktur triple helix yang biasanya ada dalam gelatin tidak teramati dalam sampel ini. Hal ini diperkirakan disebabkan oleh gelatin yang telah mengalami denaturasi sebelum digunakan dalam penelitian, sehingga tidak ada transisi termal yang terjadi pada kisaran suhu rendah, yaitu 0-50°C.

Penambahan SBA-15 ke dalam gelatin mengakibatkan pengurangan temperatur transisi pada komposit GC-S1. Pengurangan ini mungkin terjadi karena adanya pengaruh dari spesi silika pada SBA-15 yang berinteraksi secara elektrostatik dengan struktur gelatin, sehingga terjadi perubahan dalam sifat termalnya. Temperatur transisi pada pori karbon teratur dari sampel KM juga mengalami perubahan pada suhu yang lebih rendah, menunjukkan adanya tingkat stabilitas termal yang tinggi pada material tersebut.

Faktor-Faktor yang Memengaruhi Performa Porositas Karbon Mesopori

A. Pengaruh Jumlah Gelatin

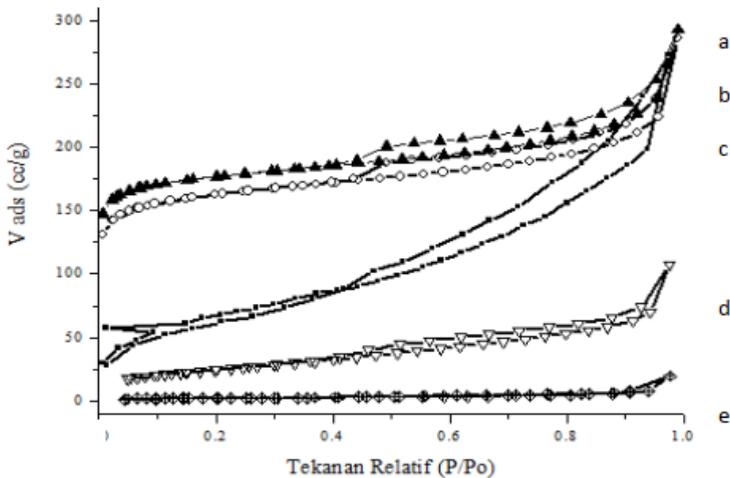
Efek pengisian pori pada cetakan silika mesopori memiliki dampak yang signifikan pada parameter tekstural seperti luas permukaan, volume pori, distribusi ukuran pori, dan ketebalan dinding karbon mesopori (Joo et al., 2001; Bohme et al., 2009). Derajat pengisian pori dalam cetakan silika dapat diatur dengan mengubah jumlah sumber karbon dalam saluran pori cetakan. Sampel-sampel dengan variasi jumlah gelatin diberi label KM-Gx, dengan x mewakili rasio gelatin dan SBA-15 yang berbeda, berturut-turut 0,5; 1,0; 1,2; 2,0; dan 3,0 b/b.

Data porositas seluruhnya dijelaskan dalam Tabel 6.4. Semua isoterm adsorpsi-desorpsi masuk dalam kategori tipe IV menurut klasifikasi IUPAC, dengan dua jenis lup histeresis yang terbentuk, yaitu tipe H2 dan H4. Perbedaan ini akan dijelaskan oleh fenomena tekanan relatif yang diamati selama adsorpsi-desorpsi. Isoterm pada tekanan rendah ($P/P_0 < 0,1$) menunjukkan adanya mikropori (Maylagan et al., 2012; Kruk et al., 2007).

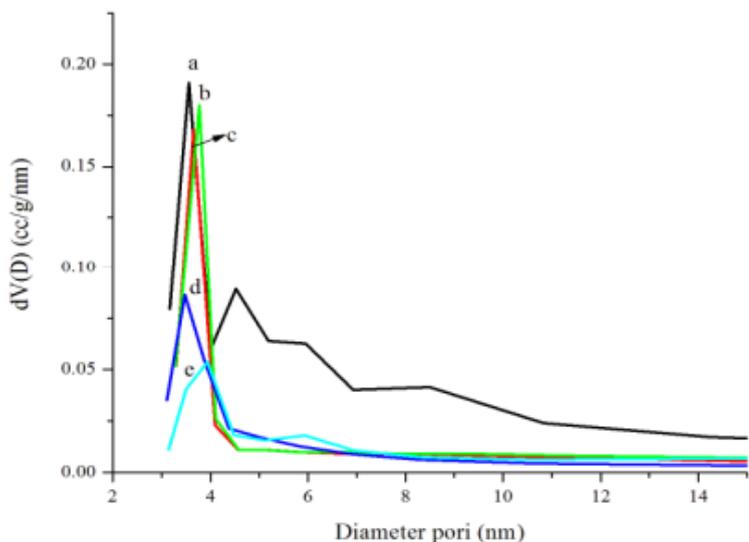
Distribusi ukuran pori ditunjukkan pada Gambar 6.14. Luas mikropori pada sampel KM dihitung menggunakan kurva t-plot yang disajikan pada Gambar 6.15. Kurva t-plot pada tekanan rendah dapat mengindikasikan jumlah mikropori (Hudec et al., 2002 dan Marsh dan Rdan, 1970).

Sampel KM-G1,2 memiliki lebih banyak mikropori dibandingkan dengan sampel KM-G1,0, hal ini dikonfirmasi oleh peningkatan serapan nitrogen pada tekanan rendah. Kehadiran mikropori yang lebih banyak pada sampel KM-G1,2 mengakibatkan prosentase mesopori menjadi lebih rendah dibandingkan dengan sampel KM-G1,0 (lihat Tabel 19). Mikropori pada sampel KM-G1,2 sebagian mungkin berasal dari pori-pori intrinsik yang terbentuk dari prekursor karbon di luar cetakan. Beberapa mikropori mungkin juga berasal dari proses replikasi prekursor karbon di dalam cetakan mikropori, membentuk batang mikropori yang menghubungkan batang mesopori. Tingginya jumlah mikropori pada sampel KM-G1,2 bisa disebabkan oleh dominasi pembentukan mikropori di luar cetakan akibat sebagian kecil prekursor yang tidak terdeposisi di dalam pori SBA-15.

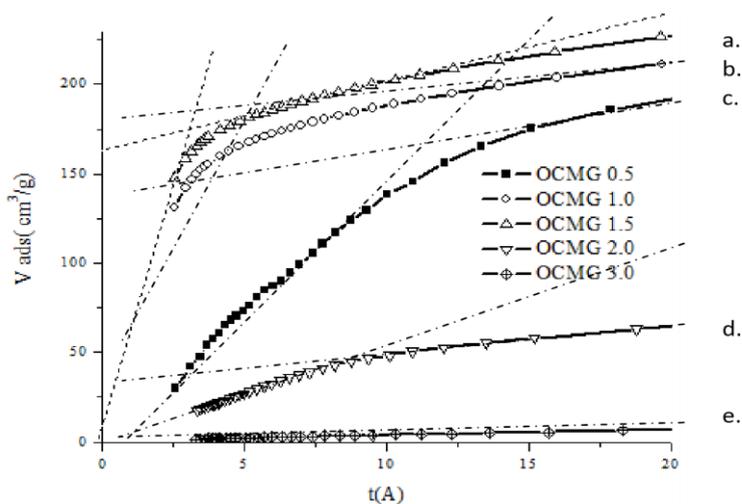
Ketidakkampuan prekursor untuk masuk ke dalam cetakan, seperti yang dijelaskan oleh Joo et al. (2001), dapat disebabkan oleh penyumbatan pori dan persaingan dengan reagen lain. Melihat pada rasio prekursor terhadap silika, dapat diperkirakan bahwa sebagian kecil prekursor tidak berhasil terdeposisi di dalam pori SBA-15 akibat penyumbatan pori yang disebabkan oleh peningkatan jumlah prekursor yang berusaha memasuki cetakan.



Gambar 46 Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen variasi jumlah gelatin pada sampel: a. KM-G0,5 ; b. KM-G1,0; c. KM-G1,2; d. KMG2,0; e. KM-G3,0



Gambar 47 Distribusi ukuran pori sampel KM dari berbagai variasi rasio gelatin dan SBA-15 : a. KM-G0,5 ; b. KM-G1,0; c. KM-G1,2; d. KM-G2,0; e. KM-G3,0



Gambar 48 Kurva t -plot sampel KM dari berbagai variasi rasio gelatin dan SBA-15: a. KM-G0,5 ; b. KM-G1,0; c. KM-G1,2; d. KM-G2,0; e. KM-G3,0

Gambar 47 dan 48 menunjukkan distribusi ukuran pori dan kurva t-plot dari sampel KM dengan variasi jumlah prekursor. Dari kedua gambar tersebut, terlihat bahwa sampel KM-G0,5 memiliki jumlah mikropori yang lebih sedikit dibandingkan dengan dua sampel sebelumnya. Hal ini diperkirakan terjadi karena jumlah prekursor karbon yang masuk ke dalam cetakan sedikit, sehingga kemungkinan bloking pori tidak terjadi.

Hal menarik teramati pada sampel KM-G2,0 dan KM-G3,0 yang memiliki jumlah mikropori paling sedikit di antara semua sampel, meskipun fenomena bloking pori lebih potensial terjadi akibat tingginya jumlah prekursor yang masuk. Kemungkinan ini terjadi karena sebagian prekursor yang tidak masuk ke dalam cetakan, teragregasi di luar pori selama impregnasi berlangsung. Agregat-agregat ini membentuk ruang atau celah-celah pori besar setelah proses karbonisasi. Hal ini dapat dikonfirmasi dengan data diameter pori rata-rata yang cukup besar, yaitu 7,4 nm untuk KM-G2,0 dan 17,0 nm untuk KM-G3,0.

Berdasarkan hasil tersebut, dapat diambil kesimpulan sementara bahwa semakin banyak jumlah prekursor yang digunakan selama sintesis, semakin besar diameter pori rata-rata yang terbentuk akibat agregasi di luar cetakan.

Pada kisaran tekanan sedang, yaitu $P/P_0 > 0,35$, gambar isoterm (Gambar 46) merepresentasikan adanya mesopori dalam sampel karena munculnya fenomena kondensasi kapiler. Hampir semua isoterm, kecuali pada sampel KM-G2,0 dan KM-G3,0, menunjukkan karakteristik kondensasi kapiler yang tajam, yang berkorelasi dengan keseragaman mesopori. Titik infleksi pada kurva ini dikaitkan dengan diameter mesopori.

Hal menarik lainnya pada kisaran tekanan $P/P_0 > 0,35$ adalah munculnya dua jenis histeresis lup. Sampel G0,5, KM-G1,0, dan KM-G1,2 memiliki histeresis tipe H2, sementara sampel KM-G2,0 dan KM-G3,0 memiliki histeresis tipe H4. Histeresis tipe H2 mengindikasikan adanya mesopori dengan bentuk dan ukuran teratur, karena adanya kondensasi molekul di dalam mesopori yang ditandai dengan titik infleksi yang tajam. Hal ini terlihat pada isoterm tiga sampel pertama (KM-G0,5, KM-G1,0, dan KM-G1,2).

Histeresis tipe H4 pada sampel menunjukkan adanya pori berbentuk celah yang ditandai dengan cabang adsorpsi dan desorpsi yang hampir berimpit (paralel). Fenomena ini terlihat pada dua

sampel terakhir (KM-G2,0 dan KM-G3,0). Histeresis tipe H4 ini diperkirakan terjadi akibat perbedaan rasio prekursor terhadap cetakan. Berdasarkan jenis histeresis, tiga sampel pertama diperkirakan memiliki keteraturan dan porositas yang lebih tinggi dibandingkan dengan dua sampel terakhir. Hal ini berkaitan dengan penjelasan sebelumnya bahwa semakin rendah rasio prekursor/cetakan, semakin mudah proses pengisian pori terjadi, yang pada gilirannya berpengaruh pada keteraturan dan porositas karbon yang dihasilkan.

Tabel 20 Pengaruh jumlah gelatin pada porositas karbon mesopori KM

| Sampel | SBET (m ² /g) | S _{mi} mi | S _{me} (m ² /g) | % me | V _t (cm ³ /g) | V _{me} (cm ³ /g) | D _{rerata} (nm) | D _{ads} (nm) | D _{des} (nm) |
|---------|-----------------------------|-----------------------|--|---------|--|---|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KM-G0,5 | 242 | 33 | 209 | 86 | 0,42 | 0,09 | 6,9 | 2,2 | 3,6 |
| KM-G1,0 | 573 | 143 | 430 | 76 | 0,45 | 0,32 | 3,2 | 3,1 | 3,7 |
| KM-G1,2 | 529 | 141 | 388 | 73 | 0,44 | 0,31 | 3,4 | 3,1 | 3,7 |
| KM-G2,0 | 89 | 58 | 31 | 57 | 0,17 | 0,03 | 7,4 | 3,1 | 3,5 |
| KM-G3,0 | 72 | 27 | 45 | 35 | 0,03 | 0,02 | 17,0 | 3,1 | 3,5 |

S_{BET}= luas permukaan BET, S_{mi} dan S_{me} adalah luas permukaan mikropori dan mesopori dari hasil perhitungan *t-plot*, V_t adalah total volume pori, D_{rerata}, D_{ads} dan D_{des} berturut-turut adalah diameter pori rata-rata, diameter pori dari cabang adsorpsi dan desorpsi dari data BJH

Fenomena yang menarik dalam penelitian ini adalah adanya hubungan antara rasio berat prekursor terhadap silika dengan karakteristik pori dan luas permukaan karbon mesopori yang dihasilkan. Semakin rendah rasio berat prekursor terhadap silika, semakin tinggi luas permukaan yang dihasilkan, namun diameter pori rata-rata tidak selalu mengikuti tren yang sama.

Peningkatan luas permukaan karbon mesopori tampaknya terjadi ketika rasio prekursor/silika lebih rendah. Misalnya, sampel KM-G1,2 memiliki luas permukaan 559 m²/g, sedangkan KM-G1,0 memiliki luas permukaan 573 m²/g. Kenaikan luas permukaan pada KM-G1,0 mungkin disebabkan oleh heterogenitas permukaan yang lebih tinggi dan adanya mikropori. Kedua faktor ini bisa terjadi karena

pengisian pori yang tidak sempurna pada saluran pori silika. Namun, hal ini tidak terjadi pada sampel KM-G3,0 yang memiliki luas permukaan rendah, yaitu 72 m²/g. Luas permukaan yang rendah pada sampel ini kemungkinan disebabkan oleh blokade pori akibat jumlah prekursor yang tinggi dan bersaing untuk memasuki pori cetakan. Prekursor yang tidak berhasil masuk akan terdeposisi di luar cetakan dan membentuk makropori, yang pada akhirnya mengurangi luas permukaan.

Namun, perubahan pada diameter pori rata-rata tidak selalu mengikuti tren yang sama dengan luas permukaan. Seiring dengan peningkatan rasio berat prekursor terhadap silika, diameter pori rata-rata tidak selalu semakin besar. Sebagai contoh, pada sampel KM-G1,2 memiliki diameter pori rata-rata 6,9 nm, sedangkan pada KM-G3,0 memiliki diameter pori rata-rata yang lebih besar, yaitu 17,0 nm.

Perubahan diameter pori ini diperkirakan disebabkan oleh perubahan struktur saluran pori silika akibat jumlah molekul gelatin yang masuk. Ketika banyak molekul prekursor masuk ke dalam pori silika, dapat terjadi regangan pada struktur pori silika. Selama proses regangan ini, terbentuklah kerangka karbon dengan diameter pori yang lebih besar. Ini terjadi pada sampel dengan rasio prekursor yang tinggi, seperti pada KM-G3,0.

Namun, pada sampel dengan jumlah prekursor yang lebih rendah, seperti pada KM-G1,0, diameter pori rata-rata tidak begitu besar (3,4 nm). Ini mungkin disebabkan oleh jumlah prekursor yang tidak cukup banyak untuk menyebabkan regangan yang signifikan pada struktur pori silika. Dengan demikian, proses regangan dan relaksasi pada struktur pori silika tidak mempengaruhi diameter pori secara signifikan, dan kerangka karbon yang terbentuk tidak memiliki diameter pori yang besar.

Dalam keseluruhan, penelitian ini menunjukkan bahwa rasio berat prekursor terhadap silika memiliki dampak yang kompleks pada karakteristik pori dan luas permukaan karbon mesopori yang dihasilkan. Hal ini dipengaruhi oleh sejumlah faktor termasuk pengisian pori, blokade pori, dan regangan-relaksasi pada struktur pori silika selama proses sintesis.

Dalam penelitian ini, terlihat bahwa diameter pori rata-rata dari sampel KM-G0,5 adalah 6,9 nm. Regangan pada struktur pori silika tidak terlalu dominan karena jumlah prekursor yang masuk cukup sedikit. Namun, relaksasi struktur terjadi dengan signifikan. Ini

mungkin disebabkan oleh reduksi yang signifikan selama proses penyusutan struktur karena pori silika belum terisi penuh oleh molekul gelatin. Ini mendukung pandangan bahwa masuknya molekul prekursor ke dalam pori cetakan silika membantu mengurangi daya kompresif dalam saluran pori, sesuai dengan pandangan Vinu et al. (2007).

Distribusi ukuran pori dari sampel juga memberikan informasi penting tentang karakteristik pori dalam material tersebut. Puncak tunggal dalam distribusi ukuran pori teramati pada sampel dengan rasio prekursor/silika yang rendah, seperti pada KM-G1,0 dan KM-G1,2. Intensitas tinggi puncak kedua pada ukuran pori sekitar 3,5 dan 3,7 nm berkorelasi dengan tingginya volume pori pada kedua sampel ini, yang mungkin disebabkan oleh perbedaan jumlah prekursor yang berhasil masuk ke dalam pori cetakan.

Namun, pada sampel KM-G2,0 dan KM-G3,0, distribusi ukuran pori memiliki intensitas yang lebih rendah dan puncaknya lebih melebar. Hal ini mungkin disebabkan oleh fenomena blokade pori akibat banyaknya jumlah prekursor yang terdeposisi di luar pori cetakan. Sampel KM-G3,0 memiliki distribusi ukuran pori yang lebih unik, dengan dua puncak distribusi (bimodal) pada 4 nm dan 6 nm. Fenomena ini bisa disebabkan oleh banyaknya gelatin yang tidak dapat masuk ke pori SBA-15. Gelatin yang berada di luar pori besar kemungkinan mengalami beberapa perubahan. Pertama, molekul gelatin dapat teragregasi membentuk molekul yang lebih besar. Kedua, gelatin dapat mengalami proses *swatata* molekul (self-assembly), di mana gelatin menjadi pencetak pori untuk dirinya sendiri. Kemungkinan ini berhubungan dengan sifat hidrofilik dan hidrofobik khas dari gugus amina dan gugus karbonil dalam gelatin, yang memungkinkan gelatin membentuk struktur misel dengan fasa tertentu.

Namun, distribusi ukuran pori pada KM-G3,0 menunjukkan puncak yang melebar, mengindikasikan bahwa pori yang terbentuk baik di dalam maupun di luar cetakan adalah pori yang tidak memiliki bentuk dan ukuran yang teratur. Ini menunjukkan kompleksitas dan variasi dalam struktur pori pada sampel ini, yang mungkin disebabkan oleh interaksi yang kompleks antara gelatin, SBA-15, dan proses karbonisasi.

Kesimpulannya, distribusi ukuran pori dan karakteristik pori dari sampel karbon mesopori dipengaruhi oleh rasio berat prekursor terhadap silika. Perbedaan jumlah prekursor yang berhasil masuk ke dalam pori cetakan, adanya fenomena blokade pori, dan kemungkinan pengaruh pengaturan ulang gelatin di luar pori berkontribusi pada variasi dalam ukuran, bentuk, dan intensitas pori dalam material karbon mesopori.

Dalam analisis lebih lanjut, tampak bahwa sampel KM-G0,5 memiliki distribusi ukuran pori dengan dua puncak yang terpusat pada ukuran pori 3,4 nm dan 4,5 nm. Intensitas puncak pertama hampir sama dengan KM-G1,0, menunjukkan bahwa ukuran pori sekitar 3,4 nm memiliki bentuk dan ukuran yang seragam dengan volume pori yang tinggi. Ini mungkin terjadi karena jumlah prekursor yang masuk ke pori cetakan cukup rendah, sehingga blokade pori hampir tidak terjadi dan sebagian besar prekursor berhasil terdeposisi, membentuk kerangka karbon.

Intensitas puncak kedua pada 6 nm juga terlihat dalam sampel KM-G0,5. Secara keseluruhan, sampel ini memiliki distribusi ukuran pori yang cukup luas (antara 2-7 nm), menunjukkan ketidakteraturan dalam struktur pori yang terbentuk. Fenomena ini juga mengindikasikan bahwa volume pori terbentuk dari celah-celah pada kerangka karbon. Volume pori pada sampel-sampel dengan berbagai rasio prekursor/silika berbeda-beda. Sampel dengan rasio prekursor/silika rendah, seperti KM-G0,5; KM-G1,0, dan KM-G1,2, memiliki volume total pori yang tinggi (0,40; 0,45; 0,44 cm³/g). Hal ini mungkin disebabkan oleh pengisian pori yang tidak penuh pada saluran mesopori silika, sehingga banyak celah tetap kosong. Ini menghasilkan karbon replika dengan dominasi ukuran mesopori sesuai dengan ukuran cetakannya.

Namun, saat rasio prekursor/silika ditingkatkan, seperti pada KM-G3,0, sebagian prekursor tidak dapat masuk ke dalam saluran pori silika. Ini menghasilkan deposisi prekursor di luar pori cetakan, membentuk karbon non-pori yang mayoritas adalah makropori. Adanya makropori akan secara signifikan menurunkan volume pori, menunjukkan bahwa volume pori berkorelasi dengan pembentukan makropori. Semakin banyak prekursor yang tidak mampu terdeposisi dalam saluran pori cetakan, semakin banyak makropori yang terbentuk.

Selanjutnya, pembentukan mikropori dan mesopori dipengaruhi oleh celah yang terbentuk selama dekomposisi. Seluruh ukuran pori terbentuk akibat transisi dari fase cair menjadi fase padat selama impregnasi dan dekomposisi.

Secara keseluruhan, jumlah prekursor memiliki pengaruh yang signifikan pada porositas karbon mesopori. Jumlah prekursor yang terlalu sedikit atau terlalu banyak dapat mengakibatkan kerusakan struktur karbon. Pengaruh pertama cenderung mengakibatkan kerusakan akibat banyaknya celah pada saluran mesopori silika yang tidak terisi, sementara pengaruh kedua mengakibatkan kerusakan karena terlalu banyak prekursor yang berusaha memasuki pori cetakan. Selain itu, rasio gelatin terhadap silika 1,0 b/b tampaknya menjadi kondisi terbaik untuk mensintesis karbon mesopori dengan luas permukaan, volume pori, dan keseragaman pori yang tinggi. Hal ini sesuai dengan pernyataan sebelumnya bahwa keteraturan struktur dapat dihasilkan jika terdapat cukup karbon untuk membentuk struktur padatan yang rigid, yang saling terhubung menjadi struktur tubular, seperti yang dijelaskan oleh Ryoo et al. (1999).

Beberapa peneliti yang menggunakan prekursor yang berbeda juga mendapatkan kondisi yang berbeda-beda satu sama lain (Joo *et al.*, 2001; Vinu *et al.*, 2007 dan Nejad *et al.*, 2009). Hal ini mengindikasikan setiap prekursor memiliki karakter yang khas sehingga rasio pengisian pori masing-masing bisa berbeda. Sampel hasil sintesis dengan berbagai variasi jumlah prekursor tidak diamati dengan instrumen lain (XRD, TEM dan SAXS) karena faktor keterbatasan alat. Investigasi tentang proses sintesis dilanjutkan lebih detail dengan mengamati pengaruh proses impregnasi perbaikan porositas.

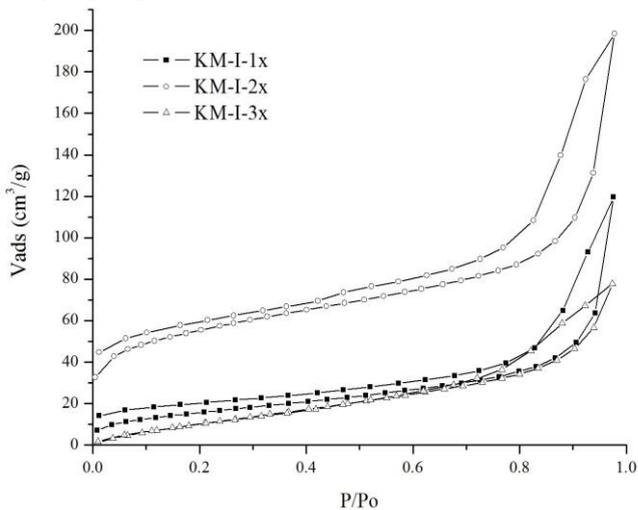
B. Pengaruh Impregnasi

Keberhasilan dalam sintesis karbon mesopori memiliki dua faktor penting, yaitu tahap impregnasi (infiltrasi) prekursor karbon dan tahap karbonisasi (pirolisis). Impregnasi merupakan langkah awal untuk mencapai deposisi prekursor yang optimal di dalam pori cetakan, sementara karbonisasi adalah tahap akhir yang mengubah prekursor menjadi karbon.

Sistem pori karbon berasal dari pori cetakan yang tidak terisi. Oleh karena itu, penting untuk memastikan bahwa deposisi prekursor terjadi di dalam pori cetakan dan menghindari deposisi di luar pori

cetakan selama proses sintesis. Molekul prekursor karbon yang tidak terdeposisi di dalam pori cetakan berpotensi menjadi karbon non-pori. Deposisi karbon di luar pori silika tergantung pada mobilitas prekursor karbon, yang dapat dipengaruhi oleh keluarnya prekursor bersama pelarut.

Beberapa penelitian sebelumnya telah melibatkan tahap impregnasi dalam sintesis karbon mesopori. Dalam penelitian ini, Anda akan melakukan variasi impregnasi dengan satu, dua, dan tiga tahap untuk mengevaluasi pengaruh jumlah tahap impregnasi pada pembentukan mesopori. Rasio gelatin/silika yang Anda gunakan adalah 2,0 b/b (lebih tinggi dari jumlah optimum), dengan tujuan untuk mengetahui tahap impregnasi mana yang dapat mengoptimalkan pengisian pori dengan jumlah gelatin yang relatif besar. Sampel-sampel dalam penelitian ini akan dinamai KM-I-nx, di mana I mewakili proses impregnasi dan n mewakili jumlah tahap impregnasi yang digunakan.



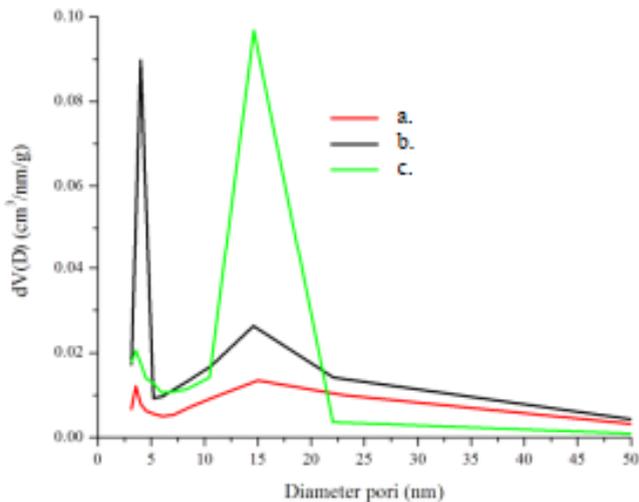
Gambar 49 Isoterm adsorpsi KM pada berbagai variasi impregnasi

Gambar 51 menunjukkan isotherm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada sampel karbon mesopori yang dipreparasi dengan berbagai tahap impregnasi yang berbeda. Data porositas yang dihasilkan dari penelitian tersebut telah dirangkum dalam Tabel 21. Semua isotherm pada sampel KM-Inx sesuai dengan klasifikasi tipe IV berdasarkan IUPAC, dan memiliki jenis lup histeresis tipe H3. Pola histeresis ini

terbentuk pada rentang tekanan relatif antara 0,4 hingga 0,9. Bentuk histerisis ini mengindikasikan bahwa material memiliki kombinasi mikropori dan mesopori. Konfirmasi lebih lanjut atas karakteristik pori ini datang dari distribusi ukuran pori pada ketiga sampel, yang menunjukkan pola dengan dua puncak atau bimodal (dilihat dari Gambar 49).

Dari kurva t-plot (Gambar 49), dapat diamati bahwa jumlah mikropori meningkat secara konsisten dengan peningkatan derajat impregnasi. Ini dapat dijelaskan oleh perbedaan dalam jumlah prekursor yang terdeposisi akibat variasi tahap impregnasi. Sampel KM-I-1x, KM-I-2x, dan KM-I-3x memiliki luas permukaan masing-masing 69 m²/g, 191 m²/g, dan 54 m²/g. Diameter pori rata-rata berturut-turut adalah 12,4 nm, 6,1 nm, dan 8,4 nm, sementara volume pori masing-masing adalah 0,45 cm³/g, 0,42 cm³/g, dan 0,44 cm³/g.

Hal ini menunjukkan bahwa jumlah dan ukuran mikropori yang terbentuk dapat diatur dengan mengatur jumlah prekursor yang terdeposisi melalui tahap impregnasi. Variasi dalam jumlah tahap impregnasi menghasilkan perbedaan dalam karakteristik pori dan luas permukaan sampel karbon mesopori yang terbentuk.



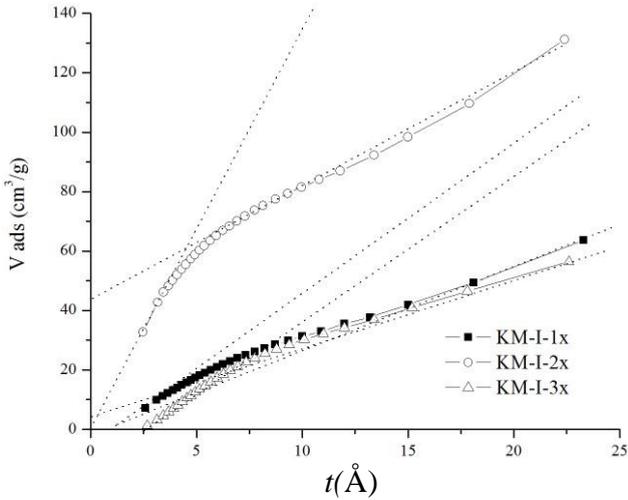
Gambar 50 Distribusi ukuran pori sampel KM dari berbagai variasi infiltrasi yaitu a. dua tahap, b. tiga tahap dan c. satu tahap

Tabel 21 Pengaruh infiltrasi pada porositas karbon mesopori KM

| Sampel | SBET (m ² /g) | S _{mi} (m ² /g) | S _{me} (m ² /g) | % me | V _t (cm ³ /g) | D _{ave} (nm) | D _{ads} (nm) | D _{des} (nm) |
|---------|-----------------------------|--|--|---------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KM-I-1x | 69 | 32 | 37 | 54 | 0,45 | 12,7 | | |
| KM-I-2x | 191 | 36 | 155 | 75 | 0,42 | 6,3 | 3,1 | 3,6 |
| KM-I-3x | 54 | 44 | 10 | 28 | 0,44 | 8,7 | 3,1 | 3,5 |

Keterangan : Rasio Gelatin/SBA-15=2.0; Temperatur infiltrasi 100°C, 7 jam lalu 160°C, 7 jam dilanjutkan pyrolisis 900°C, 3h. KM-I-nx, I adalah infiltrasi dan n adalah jumlah tahap infiltrasi, S_{BET}= luas permukaan BET, S_{mi} dan S_{me} adalah luas permukaan mikro dan mesopori hasil perhitungan dari *t-plot*, V_t adalah total volume pori, D_{ave}, D_{ads} dan D_{des} adalah diameter pori dari BJH rata-rata, adsorpsi dan desorpsi

Gambar 49 adalah kurva distribusi ukuran pori KM variasi impregnasi. Seluruh sampel memiliki pola dua puncak pori. Tabel 21 menunjukkan bahwa sampel KM-I-1x memiliki luas permukaan lebih rendah dari KM-I-2x. Hal ini mengindikasikan saat impregnasi gelatin dilakukan satu tahap, karbon mengalami kerusakan struktur ditandai menurunnya luas permukaan. Penurunan luas permukaan ini diperkirakan akibat gagalnya proses pembentukan batang karbon sehingga calon batang karbon saling tumpang tindih membentuk ruang antar batang berukuran sekitar 15 nm. Fenomena ini menurut Joo *et al.* (2000) disebabkan proses pengisian pori yang melebihi paking pori cetakan (*low tight packing*) sehingga terjadi luberan prekursor.



Gambar 51 Kurva *t*-plot sampel KM dari berbagai variasi impregnasi

Gambar 51 menggambarkan jumlah mikropori pada sampel KM yang dihasilkan dari *t*-plot. Terdapat fenomena penurunan porositas pada sampel KM-I-1x yang dapat dijelaskan dengan hipotesis bahwa volume pori SBA-15 tidak cukup besar untuk menampung sejumlah besar gelatin dalam satu tahap impregnasi. Pada tahap impregnasi dua, fenomena yang terjadi berbeda. Luas permukaan karbon pada sampel meningkat dari 59 menjadi 191 m²/g, sementara diameter pori rata-rata meningkat dari 3,1 nm menjadi 3,8 nm, disertai dengan peningkatan jumlah mikropori. Perbedaan porositas karbon antara tahap impregnasi satu dan dua dapat dijelaskan dengan mempertimbangkan volume pori yang dapat menampung prekursor karbon.

Setiap gram SBA-15 pada penelitian ini memiliki volume pori sekitar 1,05 cm³. Jika kita mengacu pada data densitas gelatin yang umumnya berkisar antara 1,10 hingga 1,39 g/cm³, dan mengambil perkiraan densitas gelatin sekitar 1,20 g/cm³, maka volume padat gelatin yang dapat masuk ke dalam pori SBA-15 adalah sekitar 1,00 g. Volume ini akan terkonversi setelah karbonisasi menjadi sekitar 0,48 g karbon, berdasarkan data kandungan karbon dalam gelatin sekitar 48,5% (Gambar 6.10).

Penambahan 1 g gelatin pada tahap impregnasi kedua setelah karbonisasi parsial pada tahap pertama bertujuan untuk mengisi sisa pori SBA-15. Hasilnya menunjukkan bahwa isoterm karbon yang

disintesis dengan impregnasi dua tahap memiliki luas permukaan dan diameter pori yang lebih besar. Jika sintesis dilakukan dengan impregnasi satu tahap, maka jumlah gelatin yang masuk melebihi kapasitas pori SBA-15, yang kemudian mengakibatkan koagulasi gelatin di luar pori SBA-15 dan pembentukan pori ekstra. Pori ekstra ini kemungkinan berasal dari mikropori dan makropori yang teramati pada isoterm dengan $P/P_0 < 0,1$ dan $P/P_0 > 0,80$ (Gambar 46). Tingginya jumlah mikropori pada sampel KM-I-2x dapat dijelaskan oleh kemungkinan bahwa sisa gelatin yang tidak dapat masuk ke pori terdeposisi di luar dan membentuk pori kecil.

Hal yang berbeda terjadi pada sampel hasil impregnasi tiga tahap, di mana luas permukaan dan diameter pori menurun secara signifikan. Impregnasi tiga tahap dilakukan dengan memasukkan 0,7 g gelatin pada tahap awal, diikuti oleh evaporasi dan karbonisasi parsial. Selanjutnya, dilanjutkan dengan tahap impregnasi kedua dengan penambahan 0,5 g gelatin pada masing-masing komposit, diikuti oleh karbonisasi parsial pada suhu tertentu.

Isoterm adsorpsi sampel KM-I-3x memiliki titik infleksi yang teramati pada $P/P_0 > 0,7$. Posisi titik infleksi ini mengindikasikan bahwa impregnasi tiga tahap menyebabkan pembentukan sejumlah besar makropori. Jumlah mikropori pada sampel KM-I-3x paling sedikit di antara sampel lainnya (Tabel 18), mengindikasikan bahwa impregnasi tiga tahap mampu meminimalkan pembentukan pori kecil. Sebaliknya, meso- dan makropori lebih dominan dalam pembentukannya. Kemungkinan, selama impregnasi tiga tahap, banyak udara yang masuk dan berinteraksi dengan larutan gelatin, membentuk gelembung yang dapat menyumbat mulut pori silika. Fenomena ini akan mengakibatkan peningkatan agregasi prekursor karbon di luar silika akibat dominasi gelembung. Bloking pori dapat menyebabkan kerusakan pada struktur internal dan pembentukan pori eksternal. Meningkatnya agregasi karbon di luar silika akan mengakibatkan peningkatan ukuran pori. Hasil ini terlihat dari diameter pori yang lebih besar pada sampel KM-I-3x dibandingkan dengan KM-I-2x (Tabel 21).

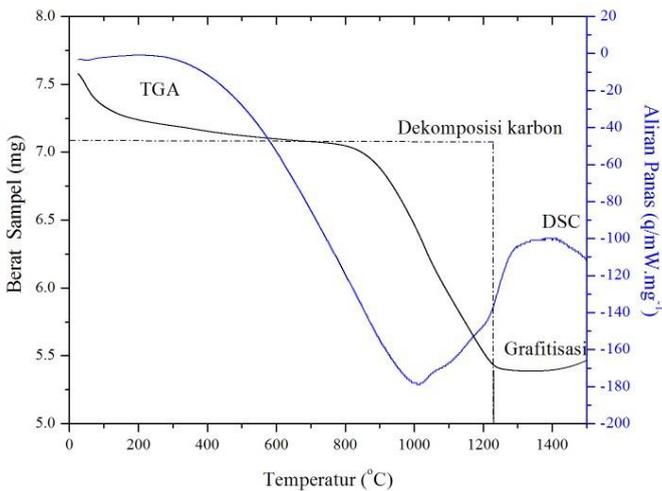
Gambar 51 memberikan gambaran tentang distribusi ukuran pori pada sampel KM yang disintesis melalui tiga tahap impregnasi yang berbeda. Ketiga distribusi ukuran pori ini memiliki karakteristik distribusi pori ganda atau bimodal pore distribution. Semua tiga sampel memiliki puncak distribusi pori pada ukuran pori sekitar 4 dan

15 nm. Munculnya fenomena distribusi pori ganda ini dapat dijelaskan sebagai konsekuensi dari jika proses deposisi prekursor dalam cetakan tidak berjalan dengan baik (Vinu et al., 2010). Penggunaan gelatin memiliki risiko kegagalan deposisi yang lebih tinggi dibandingkan penggunaan prekursor lain karena gelatin merupakan molekul berukuran besar dengan muatan berbeda di kedua ujung rantainya. Ukuran besar dari gelatin memungkinkan adanya bloking di mulut pori, sedangkan muatan yang berbeda di kedua ujung rantai gelatin dapat menimbulkan ketidakstabilan dalam lingkungan pelarut jika terdapat asam atau basa.

Berdasarkan teori dalam biopolimer, ada dua kemungkinan yang terjadi ketika gelatin menjadi prekursor karbon dalam sistem templating keras (hard templating). Pertama, jika gelatin mengalami hambatan untuk masuk ke dalam pori SBA-15 (misalnya karena bloking di mulut pori atau bersaing dengan asam), maka gelatin dapat membentuk pori di luar cetakan melalui proses self-assembly. Dalam penelitian ini, fenomena pembentukan pori di luar cetakan diperkirakan terjadi karena jumlah gelatin yang besar. Sebagian gelatin masuk ke dalam saluran pori SBA-15, membentuk pori berukuran sekitar 4 nm, sementara sisanya berada di luar pori membentuk agregat karbon dengan ukuran pori sekitar 15 nm. Ukuran pori 4 nm merupakan ukuran mayoritas yang ditemukan dalam berbagai variasi sampel dalam penelitian ini, dan ini terjadi karena proses replikasi dari struktur SBA-15.

Fenomena yang menarik untuk diamati adalah bahwa ketiga sampel dengan tahap impregnasi yang berbeda memiliki distribusi ukuran pori pada puncak kedua yang memiliki ukuran yang sama, yaitu sekitar 15 nm. Hal ini dapat disebabkan oleh pembentukan agregat gelatin di luar cetakan. Kesamaan ukuran agregat pada ketiga sampel diperkirakan terjadi karena adanya penataan molekul gelatin di luar cetakan. Molekul gelatin yang besar memiliki sifat mirip surfaktan. Gelatin dapat dikategorikan sebagai surfaktan non-ionik karena memiliki muatan negatif dan positif pada ujung-ujung rantai molekulnya. Ujung-ujung ini mewakili bagian hidrofobik dan hidrofilik dalam gelatin yang dapat mengalami self-assembly menjadi misel pembentuk pori. Rantai gelatin dengan panjang tertentu, mirip dengan surfaktan sintesis seperti F-127 atau P-123, dapat berperan sebagai agen pembentuk pori atau sebagai cetakan lunak (soft template) (Hsu et al., 2007).

Di sisi lain, jika gelatin dapat masuk dan terdeposisi di dalam pori silika, gugus amina dalam gelatin akan berinteraksi dengan silika melalui ikatan hidrogen. Interaksi ini memiliki keuntungan selama proses impregnasi karena prekursor tidak mudah larut bersama pelarut. Ini dapat mengarah pada pembentukan karbon yang lebih rigid dibandingkan dengan menggunakan prekursor lain yang tidak berinteraksi dengan cetakan. Peran interaksi gugus amina dalam gelatin dengan silika dapat dijelaskan dengan membandingkan stabilitas termal dari karbon mesopori gelatin dengan karbon mesopori dari prekursor lainnya.



Gambar 52 Kurva TGA/DSC karbon mesopori dari gelatin (KM)

Gambar 52 menggambarkan kurva TGA/DSC (Termogravimetri/Differential Scanning Calorimetry) dari karbon mesopori yang disintesis dari gelatin. Kestabilan termal dari sampel karbon mesopori (dilambangkan sebagai KM) dalam penelitian ini dibandingkan dengan kurva TGA dari karbon mesopori yang berasal dari sukrosa, seperti yang dihasilkan dalam penelitian Li Ying et al. (2011). Hasil kurva TGA menunjukkan perbandingan dekomposisi dari kedua jenis karbon mesopori ini pada suhu yang berbeda.

Dalam penelitian ini, terlihat bahwa sampel karbon mesopori gelatin (KM) memiliki kestabilan termal yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel karbon mesopori dari sukrosa. Pada suhu 700°C, sekitar 10% dari sampel KM terdekomposisi, sementara

sampel karbon mesopori dari sukrosa terdekomposisi hampir 80%. Bahkan pada suhu yang lebih tinggi, yaitu 1300°C, sekitar 75% dari struktur sampel KM tetap stabil (tidak terdekomposisi), sementara sampel karbon mesopori dari sukrosa mengalami dekomposisi yang lebih tinggi.

Fenomena ini dapat dijelaskan sebagai akibat peran afinitas gugus amina dalam gelatin terhadap silika selama proses sintesis. Selama tahap impregnasi, gugus amina dalam gelatin memiliki peran penting dalam menjaga deposisi karbon dalam pori silika dan mencegah keluarnya prekursor bersama pelarut. Proses karbonisasi/pirolisis dalam aliran gas inert menyebabkan elemen-elemen seperti nitrogen, hidrogen, dan oksigen terlepas dari prekursor. Lepasnya nitrogen mewakili hilangnya gugus amina dari struktur. Oleh karena itu, kemampuan gugus amina dalam gelatin untuk berinteraksi dengan silika dan mencegah keluarnya prekursor memberikan kestabilan termal yang lebih tinggi pada karbon mesopori yang disintesis dari gelatin.

Namun, terlepas dari kestabilan termal yang lebih tinggi, ada dampak negatif yang muncul saat nitrogen terlepas dari jaringan karbon gelatin selama proses pirolisis. Ada dua kemungkinan efek pada pori karbon. Pertama, lepasnya nitrogen bersama oksigen dan hidrogen dapat menghasilkan bekas pori pada dinding karbon, mengakibatkan pembentukan mikropori. Kedua, kemungkinan adanya lepasnya nitrogen yang membentuk mikropori dapat menghilang saat struktur karbon mengalami penyusutan pada temperatur yang tinggi. Mikropori yang muncul dari bekas lepasnya nitrogen dapat hilang bersamaan dengan kompaktifikasi struktur karbon menjadi kerangka yang lebih padat. Dengan demikian, pembentukan mikropori pada sampel karbon mesopori gelatin bisa berasal dari beberapa sumber, termasuk lepasnya nitrogen, pembentukan jembatan mesopori, dan pembentukan agregat di luar kerangka karbon.

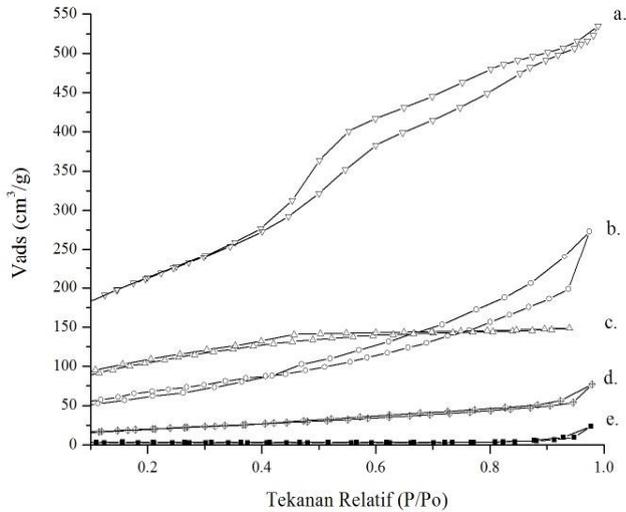
Pemahaman tentang dampak metode impregnasi juga penting. Dalam sintesis karbon mesopori, ada dua metode impregnasi yang umum digunakan. Metode pertama adalah impregnasi pembasahan (*incipient wetness impregnation*), di mana jumlah larutan impregnasi sama dengan volume pori cetakan. Metode kedua adalah impregnasi larutan berlebih, di mana larutan prekursor dalam pelarut air digunakan dalam jumlah yang lebih banyak daripada yang dapat

diserap oleh pori cetakan. Penelitian ini menggunakan metode impregnasi larutan berlebih dengan pertimbangan bahwa deposisi prekursor ke dalam pori silika memerlukan daya pendorong. Metode ini memungkinkan masuknya molekul gelatin ke dalam pori cetakan. Dalam metode pembasahan, jika tidak ada air di luar sistem pori, molekul gelatin yang berukuran besar akan sulit masuk ke dalam pori silika karena tidak ada pendorong untuk mendorongnya masuk. Oleh karena itu, penggunaan metode impregnasi larutan berlebih dapat memberikan hasil yang lebih baik dalam hal deposisi prekursor dan pembentukan karbon mesopori.

Pelarut dalam metode larutan berlebih selain mampu menjadi daya dorong prekursor masuk ke cetakan juga menimbulkan masalah baru ketika sejumlah besar prekursor terlarut kembali bersama air keluar dari pori-pori cetakan. Prekursor karbon yang keluar dari cetakan akan terdeposisi pada permukaan cetakan eksternal dan menghasilkan karbon non-pori. Jadi penggunaan gelatin dalam jumlah besar akan berpeluang besar menghasilkan *bimodal pore* (ukuran pori ganda). Hal ini karena selama proses *hard templating system* juga terjadi *soft templating system* dimana deposisi gelatin di dalam pori cetakan dengan penataan molekul pencetak pori di luar cetakan terjadi secara bersamaan. Fenomena *bimodal pore* dalam penelitian ini tidak jauh berbeda dengan hasil penelitian Yang *et al.* (2011) dalam sintesis silika mesopori menggunakan gelatin sebagai agen pencetak pori.

C. Pengaruh Rasio Asam/Gelatin

Struktur pori material sangat bergantung pada konsentrasi asam sulfat yang ditambahkan pada larutan prekursor. Pada penelitian ini, asam sulfat yang digunakan adalah asam sulfat pekat (97%). Sampel disintesis dengan rasio asam sulfat terhadap gelatin yang berbeda diberi label KM-A-x, dimana A- adalah asam sulfat dan x adalah berat asam sulfat per gelatin yang berturut-turut adalah 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 b/b dan satu sampel yang dipreparasi tanpa asam.



Gambar 53 Isoterm Adsorpsi KM pada berbagai variasi jumlah asam sulfat a. KM-A0,2; b. KM-A0,5; c. KM-A1,0; d. KM-A1,5, e. KM-A0

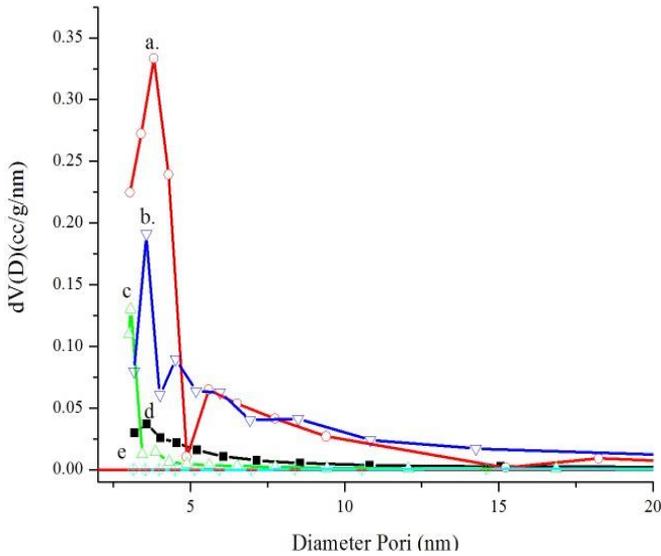
Gambar 53 memperlihatkan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada sampel karbon mesopori yang disintesis dengan variasi rasio berat prekursor/silika yang berbeda. Seluruh data porositas juga dijelaskan dalam Tabel 22. Isoterm pada sampel karbon mesopori yang dihasilkan dalam penelitian ini dapat diklasifikasikan menjadi dua jenis, yaitu tipe I dan tipe IV menurut klasifikasi IUPAC. Pada tipe I, material karbon memiliki kurva adsorpsi yang mirip dengan tipe gas yang terkondensasi. Pada tipe IV, terlihat pola kurva yang menunjukkan adanya histeresis jenis H2.

Terdapat perbedaan dalam jenis isoterm yang dihasilkan dari sampel-sampel ini. Sampel KM-A0,2, KM-A0,5, dan KM-A1,0 memiliki isoterm tipe IV, sementara sampel lainnya, yang memiliki jumlah asam yang lebih tinggi atau tanpa penambahan asam, memiliki isoterm tipe I. Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan asam sulfat ke dalam larutan gelatin memiliki dampak pada struktur pori karbon mesopori yang dihasilkan. Jumlah asam sulfat sebesar 0,2g per gram gelatin menghasilkan material karbon dengan distribusi pori yang lebih teratur. Distribusi ukuran pori pada sampel ini memiliki puncak maksimum di sekitar 3,5 nm. Namun, dengan peningkatan konsentrasi asam sulfat hingga 1,5 mol/L, terjadi penurunan intensitas dan peningkatan lebar distribusi ukuran pori.

Fenomena ini dapat dijelaskan dengan teori kompetisi antara polimerisasi karbon dan pelelehan gelatin. Penambahan asam sulfat ke dalam larutan gelatin berperan dalam merusak struktur gelatin, yang mirip dengan proses pencernaan protein. Asam sulfat berperan sebagai oksidator dalam proses pencernaan ini. Proses ini mengubah nitrogen dalam gelatin menjadi amonia, dan unsur-unsur organik lainnya menjadi molekul karbon, CO₂, dan H₂O. Namun, gas amonia tidak dilepaskan ke dalam larutan asam karena berada dalam bentuk ion amonium (NH₄⁺) yang terikat dengan ion sulfat (SO₄²⁻).

Pemanasan gelatin bersama asam sulfat selama tahap evaporasi dan karbonisasi parsial dapat mengakibatkan pemecahan rantai gelatin menjadi rantai yang lebih pendek. Rantai gelatin yang lebih pendek lebih mudah masuk ke dalam pori cetakan silika SBA-15, memungkinkan optimalisasi proses polimerisasi elemen karbon. Proses polimerisasi elemen karbon ini juga dapat diinisiasi oleh asam dalam cetakan. Proses-proses ini kemungkinan terjadi secara simultan.

Namun, pada tahap ini belum dapat dipastikan proses mana yang lebih mendominasi atau lebih mendahului yang lainnya. Kesimpulan akhir mengenai peran dari asam sulfat dan proses polimerisasi karbon dalam sintesis karbon mesopori lebih lanjut memerlukan investigasi lebih lanjut.

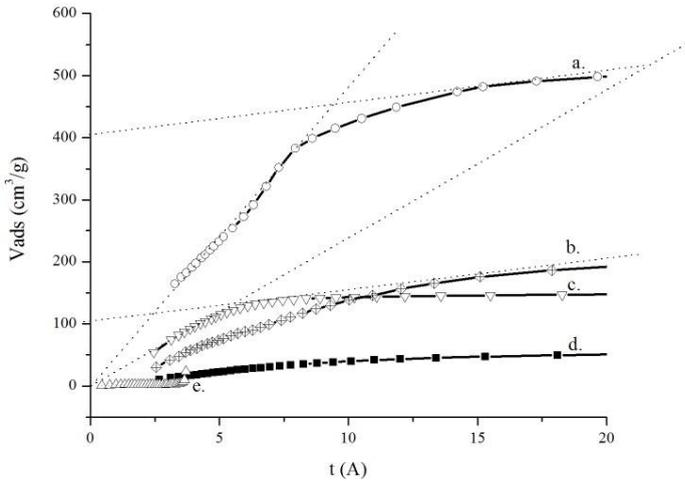


Gambar 54 Distribusi ukuran pori sampel KM dari berbagai jumlah asam sulfat a. KM-A0,2; b. KM-A0,5; c. KM-A1,0; d. KM-A1,5; e. KM-A0

Tabel 22 Pengaruh jumlah asam pada porositas karbon mesopori KM

| Sampel | SBET (m ² /g) | S _{me} (m ² /g) | % me | V _t (cm ³ /g) | V _{me} (cm ³ /g) | D _{ave} (nm) | D _{ads} (nm) | D _{des} (nm) |
|---------|-----------------------------|--|---------|--|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KM-A0,2 | 745 | 540 | 71 | 0,42 | 0,09 | 6,9 | 2,2 | 3,6 |
| KM-A0,5 | 241 | 185 | 73 | 0,45 | 0,32 | 3,2 | 3,1 | 3,7 |
| KM-A1,0 | 367 | 228 | 62 | 0,44 | 0,31 | 3,4 | 3,1 | 3,7 |
| KM-A1,5 | 89 | 31 | 34 | 0,17 | 0,03 | 7,4 | 3,1 | 3,5 |
| KM-A0 | 12 | 2 | 16 | 0,03 | 0,02 | 17,0 | 3,1 | 3,5 |

S_{BET}= luas permukaan BET, S_{me} adalah luas permukaan mesopori dari hasil perhitungan *t-plot*, V_t adalah total volume pori, D_{ave}, D_{ads} dan D_{des} berturut-turut adalah diameter pori rata-rata, diameter pori dari cabang adsorpsi dan desorpsi dari data BJH



Gambar 54 Kurva t -plot sampel KM dari berbagai jumlah asam sulfat a. KM-A0,2; b. KM-A0,5; c. KM-A1,0; d. KM-A1.5, e. KM-A0

Paparan tentang peran asam sulfat dapat memberi kesimpulan bahwa pemanasan gelatin bersama asam sulfat saat proses evaporasi maupun karbonisasi parsial akan menyebabkan pemecahan rantai gelatin menjadi rantai yang lebih pendek. Adanya rantai yang lebih pendek akan memudahkan proses masuknya gelatin ke dalam pori cetakan silika SBA-15. Adanya asam menurut Joo *et al.* (2001) juga menjadi inisiator proses polimerisasi elemen karbon dalam cetakan. Kedua proses ini kemungkinan terjadi simultan. Belum bisa diperkirakan proses mana yang lebih mendahului proses yang lain.

Dalam sintesis karbon mesopori, asam memiliki peran utama dalam menginisiasi proses karbonisasi dari molekul prekursor. Fungsi utama asam adalah untuk melakukan dehidrasi pada prekursor karbon, yang pada gilirannya menurunkan energi yang diperlukan selama proses pirolisis. Asam sulfat sering digunakan dalam sintesis ini karena memiliki daya dehidrasi yang tinggi terhadap prekursor, seperti yang dicatat dalam penelitian oleh Ryoo *et al.* (1999) dan Joo *et al.* (2001). Beberapa penelitian juga menunjukkan bahwa sintesis karbon mesopori tanpa asam sulfat menghasilkan distribusi ukuran pori yang sangat lebar, berkisar antara 6 hingga 60 nm (Joo *et al.*, 2001; Bohme *et al.*, 2009; Vinu *et al.*, 2010).

Pada sampel KM tanpa asam sulfat, peran inisiasi karbonisasi oleh asam hilang, sehingga reaksi polimerisasi hanya dimulai pada temperatur yang lebih tinggi. Data termogravimetri menunjukkan bahwa reaksi kondensasi tanpa katalis menghasilkan pelepasan air yang maksimum pada temperatur sekitar 220°C, sementara pelelehan gelatin terjadi pada temperatur yang lebih rendah, sekitar 70°C. Hal ini mengakibatkan pelepasan prekursor karbon dari pori cetakan pada temperatur di mana reaksi kondensasi dimulai, dan menyebabkan terdosisinya molekul gelatin pada permukaan eksternal, membentuk karbon non-pori.

Peningkatan konsentrasi asam sulfat hingga 1,5 mol/L dapat menggeser keseimbangan antara pelelehan dan polimerisasi lebih ke arah pelelehan, yang mengakibatkan intensitas distribusi ukuran pori yang lebih rendah. Namun, pada konsentrasi asam sulfat yang sangat tinggi, ada kemungkinan proses yang berbeda terjadi. Joo et al. (2001) menyatakan bahwa jika konsentrasi asam sulfat terlalu tinggi, oligomer yang lebih tebal akan terbentuk. Jumlah asam sulfat yang berlebihan dapat menyebabkan penebalan oligomer prekursor. Oligomer yang lebih tebal ini tidak dapat masuk ke dalam pori dan akan terdosisi pada permukaan eksternal cetakan, menghasilkan karbon non-pori. Fenomena ini kemudian dapat menyebabkan penurunan volume total pori material karbon, seperti yang teramati dalam Tabel 22 dan Gambar 54.

Peningkatan volume pori pada sampel dengan rasio asam/gelatin sebesar 0,2 dan 0,5 gram adalah 0,83 menjadi 0,40 cm³/g. Hal ini diduga disebabkan oleh peran asam sulfat sebagai agen pengikat air. Air sebagai pelarut memiliki afinitas yang lebih kuat dengan adanya asam sulfat dan cenderung mengisi pori secara dominan. Molekul air yang terperangkap dalam pori sulit terdesorpsi selama proses karbonisasi dan hanya terjadi pada temperatur tinggi. Akibatnya, pelepasan molekul prekursor menjadi lebih intensif. Ini menyebabkan pori-pori yang berdekatan menjadi kosong dan ukuran pori karbon yang dihasilkan menjadi lebih besar atau beragam, seperti yang terlihat dari pergeseran distribusi ukuran pori pada Gambar 54.

Tingginya konsentrasi asam sulfat juga bisa mengakibatkan pelepasan spesi prekursor karbon menjadi fase gas tanpa mengalami deposisi pada permukaan internal cetakan. Oleh karena itu, volume total pori material karbon dapat menurun. Secara keseluruhan, konsentrasi asam sulfat mempengaruhi pengisian pori cetakan dan

hilangnya prekursor karbon. Kemungkinan lain yang bisa menyebabkan hilangnya prekursor karbon adalah keluarnya prekursor dari pori oleh pelarut air.

Dalam hasil sintesis berbagai variasi jumlah asam sulfat, terlihat bahwa semakin meningkatnya konsentrasi asam sulfat berdampak pada penurunan luas permukaan secara signifikan. Perubahan ini berkaitan dengan konversi gelatin menjadi spesi yang kurang hidrofilik dalam larutan berair. Ketika gelatin memiliki sifat hidrofilik yang lebih tinggi, jumlah gelatin yang bisa masuk ke dalam pori SBA-15 menjadi lebih terbatas. Jika larutan gelatin ini diupayakan tanpa adanya asam sulfat, sebagian besar molekul gelatin akan terpadatkan di luar partikel silika. Ini terjadi karena sifat hidrofobik gelatin menguat, sehingga molekul sulit untuk masuk ke dalam kerangka silika yang kurang hidrofilik.

Namun, jika terdapat jumlah asam sulfat yang berlebihan dalam larutan prekursor, efek ini dapat menyebabkan dekomposisi yang cepat dan polimerisasi subsekuen prekursor menjadi polimer ruah. Akibatnya, prekursor kesulitan masuk ke dalam pori SBA-15. Ini sejalan dengan pernyataan oleh Jun et al. (2001) bahwa dekomposisi prekursor yang cepat dan diikuti oleh polimerisasi menjadi polimer ruah akan membuat prekursor sulit masuk ke dalam pori jika jumlah asam sulfat melebihi titik optimum. Banyak volume pori silika akan terisi oleh asam sulfat, sehingga sejumlah karbon terbentuk di luar pori silika, membentuk makropori, yang akhirnya mengakibatkan penurunan luas permukaan.

Penurunan luas permukaan secara sistematis terjadi seiring dengan peningkatan jumlah asam sulfat. Ini mungkin disebabkan oleh pembentukan ekstra pori akibat muatan bebas yang dihasilkan oleh asam sulfat. Asam berperan sebagai sumber muatan bebas bagi cetakan dan prekursor. Gelatin memiliki sifat yang mirip dengan surfaktan yang dapat membentuk misel. Jika gelatin terhalang untuk masuk ke dalam pori cetakan SBA-15 karena blokade pori atau kompetisi dengan asam, maka diperkirakan misel gelatin dengan karakteristik tertentu akan terbentuk sesuai dengan jumlah asam. Jumlah muatan bebas akan mempengaruhi bentuk misel yang terbentuk, seperti misel silinder jika muatan bebas sedikit atau misel linier/batang jika muatan bebas banyak.

Dalam kasus jumlah asam yang tinggi, kemungkinan banyak misel linier/batang yang terbentuk. Tumpang tindih antar misel ini bisa menciptakan celah yang cukup besar, menghasilkan pembentukan makropori. Jumlah makropori yang terbentuk akan secara otomatis menurunkan luas permukaan dan volume pori, tetapi meningkatkan ukuran pori. Dalam penelitian ini, semakin tinggi jumlah asam yang digunakan, semakin menurun luas permukaan dan volume pori, tetapi semakin besar ukuran pori karbon yang terbentuk. Oleh karena itu, pori yang terbentuk dari sampel yang menggunakan jumlah asam yang lebih besar cenderung lebih banyak berasal dari pembentukan pori di luar pori cetakan (mikro dan mikropori) daripada di dalam cetakan.

Dari hasil ini, dapat disimpulkan bahwa asam memiliki pengaruh signifikan terhadap pembentukan porositas dalam karbon mesopori.

D. Pengaruh Pelepasan Silika

Pelepasan silika adalah tahap akhir yang akan memisahkan antara elemen karbon dari cetakannya. Menurut Nejad *et al.* (2009) tiga hal yang berpengaruh terhadap porositas hasil akhir karbon selama proses pelepasan silika adalah temperatur, waktu pelarutan dan konsentrasi pelarut. Ketiga faktor ini akan dipaparkan dalam penjelasan berikut ini.

1. Faktor Temperatur

Proses hard templating melibatkan tahap di mana cetakan silika dilepaskan dari komposit silika-karbon setelah proses pirolisis. Dalam penelitian ini, pelepasan silika dilakukan melalui metode alkali-solubilization dan acid solubilization. Ini adalah proses di mana silika dilarutkan dalam larutan kimia tertentu untuk menghilangkan cetakan silika dan meninggalkan struktur karbon yang dihasilkan. Variasi temperatur, waktu, dan konsentrasi digunakan untuk mencari kondisi optimal dalam proses pencucian ini.

Pelepasan silika menggunakan metode alkali-solubilization melibatkan penggunaan larutan natrium hidroksida (NaOH) untuk melarutkan silika. Selama proses ini, beberapa parameter bervariasi:

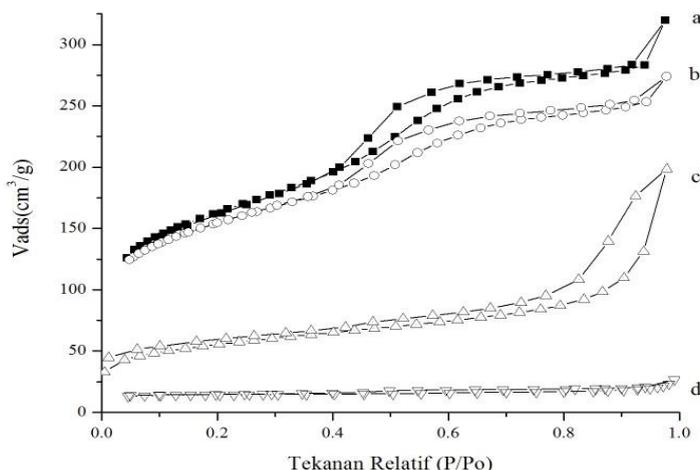
- Variasi Temperatur: Temperatur larutan NaOH divariasikan dalam rentang 60-90°C. Temperatur yang lebih tinggi cenderung

mempercepat laju reaksi pelarutan silika. Proses dilakukan dengan pengadukan pada kecepatan tertentu, misalnya, 250 rpm.

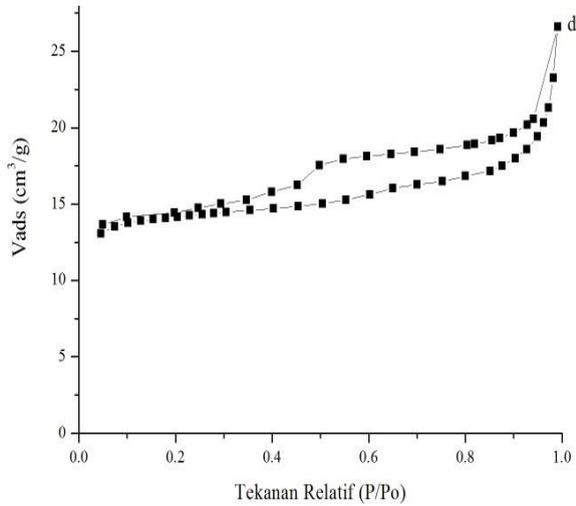
- Waktu Pencucian: Proses pelarutan silika menggunakan larutan NaOH dilakukan selama 2 jam. Waktu ini dipilih karena mengambil keseimbangan antara laju pelarutan yang efisien dan mencegah degradasi berlebihan pada struktur karbon.

Hasil dari proses alkali-solubilization ini menghasilkan sampel-sampel karbon dengan nama berbeda, yang mengacu pada variasi kondisi pelarutan dan temperatur. Contohnya, jika karbon KM dilarutkan pada suhu kamar, akan dihasilkan sampel yang disebut KM TK. Jika dilarutkan pada suhu 70°C, akan dihasilkan sampel yang disebut KM-70, dan seterusnya untuk suhu 80°C (KM-80) dan 90°C (KM-90).

Proses ini merupakan bagian penting dari pembuatan material karbon mesopori dengan struktur poros yang diinginkan. Pemilihan kondisi optimal, seperti suhu dan waktu pelarutan, dapat mempengaruhi hasil akhir dari material karbon, termasuk struktur porositas, luas permukaan, dan sifat-sifat lainnya. Oleh karena itu, eksperimen dan optimisasi variabel-variabel ini sangat penting dalam proses pelepasan silika dalam sintesis karbon mesopori menggunakan metode hard templating.



Gambar 55 Isoterm adsorpsi-desorpsi KM dengan pelepasan silika variasi temperatur: a. KM-70°C, b. KM-80°C, c. KM-90°C dan KM-TK

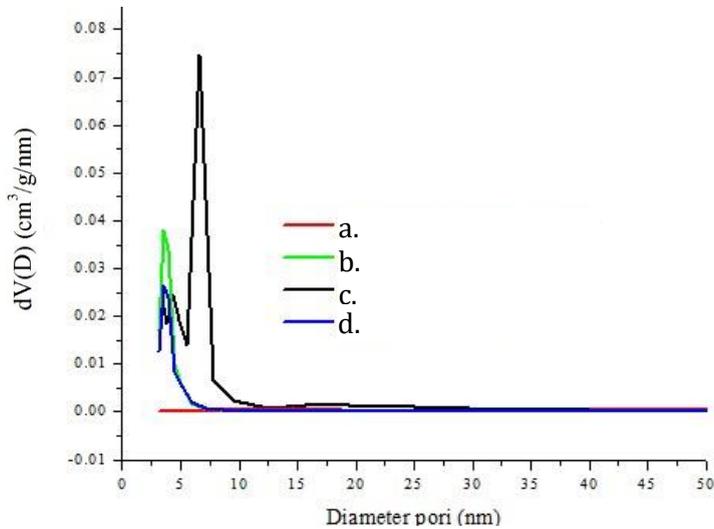


Gambar 56 Isoterm adsorpsi-desorpsi KM dengan pelepasan silika temperatur kamar

Tabel 23 Pengaruh temperatur pelepasan silika pada porositas karbon mesopori

| Sampel | SBET (m ² /g) | S _{me} (m ² /g) | % me | V _t (cm ³ /g) | V _{me} (cm ³ /g) | D _{ave} (nm) | D _{ads} (nm) | D _{des} (nm) |
|---------|-----------------------------|--|---------|--|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KM-70°C | 560 | 209 | 61 | 0,42 | 0,09 | 3,9 | 2,2 | 4,1 |
| KM-80°C | 530 | 430 | 73 | 0,45 | 0,32 | 3,5 | 3,8 | 4,0 |
| KM-90°C | 275 | 388 | 71 | 0,44 | 0,31 | 3,3 | 3,5 | 4,1 |
| KM-TK | 78 | 31 | 57 | 0,17 | 0,03 | 18,0 | 10,2 | 20,0 |

S_{BET}= luas permukaan BET, S_{me} dan % me adalah luas permukaan dan prosentase mesopori dari hasil perhitungan *t-plot*, V_t adalah total volume pori, D_{ave}, D_{ads} dan D_{des} berturut-turut adalah diameter pori rata-rata, diameter pori dari cabang adsorpsi dan desorpsi dari data BJH

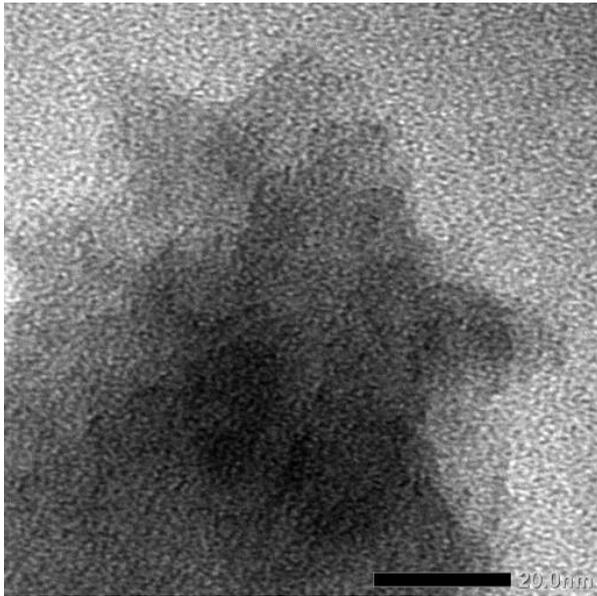


Gambar 57 Distribusi ukuran pori sampel KM variasi temperatur pelepasan silika Isoterm adsorpsi-desorpsi KM dengan pelepasan silika variasi temperatur: a. KM-TK, b. KM-70°C, c. KM-80°C dan d. KM-90°C

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen keseluruhan sampel masuk kategori tipe IV dengan lup histeresis tipe H2 yang mengindikasikan sampel memiliki karakter mesopori dengan keteraturan tinggi dengan bentuk tubular (Gambar 57). Luas permukaan sampel berturut-turut 78; 560; 530 dan 275 m²/g dengan rata-rata diameter pori karbon berturut-turut 15; 3,8; 3,7 dan 4,0 nm (Tabel 23). Distribusi ukuran pori keseluruhan sampel kecuali KM-TK berada pada kisaran 3-8 nm dengan puncak sempit yang mengkonfirmasi keseragaman struktur pori (Gambar 57). Isoterm sampel KM-TK ditunjukkan oleh Gambar 55 dan menunjukkan sampel tersebut memiliki karakter mesopori meskipun rendah.

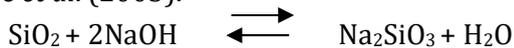
Pelepasan silika pada temperatur kamar menghasilkan karakter pori karbon yang rendah yang diperkirakan karena kecilnya energi NaOH untuk melarutkan silika. Kemungkinan kedua, NaOH tanpa pemanasan tidak mampu melarutkan seluruh silika dalam komposit karbon-silika sehingga sisa-sisa silika menjadi bloking pori yang menurunkan luas permukaan, volume total dan ukuran pori karbon. Reaksi pelepasan silika dari komposit karbon-silika muncul dengan berdasar pada teori pelarutan silika (Greenwood *et al.*, 1984). Reaksi

pelarutan silika oleh NaOH disusun secara stoikiometri oleh Aigueperse *et al.* (2005).

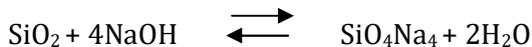


Gambar 60 TEM sampel KM dengan proses pelepasan silika yang dilakukan pada temperatur kamar

Reaksi pelarutan silika oleh NaOH secara stoikiometri menurut Aigueperse *et al.* (2005).



Saat larutan NaOH berlebih maka reaksi yang terjadi adalah berikut:



Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju pelarutan silika tidak selalu berbanding lurus dengan karakteristik pori karbon yang dihasilkan. Meskipun umumnya laju pelarutan silika meningkat seiring dengan kenaikan temperatur, hal ini tidak selalu mengakibatkan peningkatan luas permukaan dan karakteristik pori karbon yang diharapkan.

Pada temperatur tinggi, laju pelepasan silika menjadi lebih cepat, dan ini dapat berdampak pada kerangka karbon yang masih dalam proses pembentukan pori. Ketika silika terlepas dengan cepat, ada kemungkinan bahwa struktur kerangka karbon tidak memiliki waktu yang cukup untuk mengatur dengan baik dan dapat mengalami kerusakan. Ini dapat mengakibatkan kerangka karbon runtuh dan membentuk pori yang tidak teratur atau bahkan mengalami fenomena blocking pore, di mana pori sebagian besar tertutupi oleh sisa silika yang tidak terlepas sepenuhnya.

Pada penelitian ini, ditemukan bahwa luas permukaan sampel karbon mesopori yang mengalami pelepasan silika pada suhu 70-80°C tidak berbeda secara signifikan, sementara sampel yang mengalami pelepasan silika pada suhu 90°C memiliki luas permukaan yang lebih rendah. Ini mungkin disebabkan oleh tingginya laju pelepasan silika pada temperatur yang lebih tinggi, yang menyebabkan regangan dan penyusutan yang cepat pada struktur kerangka karbon. Akibatnya, luas permukaan, volume pori, dan karakteristik struktur pori mengalami penurunan.

Sampel KM-70 dan KM-80 kemungkinan memiliki laju pelepasan silika yang lebih terkendali, yang memungkinkan struktur pori karbon tetap terjaga dengan baik. Ini terlihat dari tingginya luas permukaan, titik infleksi pada isotherm adsorpsi-desorpsi nitrogen, serta distribusi ukuran pori yang sempit pada sampel-sampel ini.

Hasil penelitian ini menggambarkan kompleksitas proses pelepasan silika dalam membentuk struktur pori karbon mesopori. Faktor seperti laju pelepasan silika, temperatur, waktu, dan konsentrasi pelarut memiliki interaksi yang kompleks dan dapat berdampak pada karakteristik akhir dari sampel karbon mesopori yang dihasilkan. Oleh karena itu, optimisasi kondisi pelepasan silika menjadi kunci dalam menghasilkan struktur pori karbon yang diinginkan.

Pelepasan silika menggunakan metode basa seperti NaOH memang memiliki beberapa tantangan dan keterbatasan. Anda telah menguraikan beberapa alasan mengapa metode basa kurang dapat diandalkan dalam konteks pelepasan silika pada sintesis karbon mesopori.

Pertama, memang benar bahwa pelepasan silika menggunakan basa membutuhkan pemanasan, dan laju pelarutan silika pada temperatur tinggi dapat sulit dikendalikan secara teknis. Ini dapat

menyebabkan kesulitan dalam mengontrol proses dan hasil akhir dari pelepasan silika.

Kedua, efek dari larutan NaOH dalam pelepasan silika pada suhu tinggi dapat menyebabkan terbentuknya bekas pori-pori mikroskopis dalam karbon, yang menghasilkan karakteristik mikropori dalam struktur pori karbon yang dihasilkan. Faktor ini dapat mempengaruhi luas permukaan, distribusi ukuran pori, dan karakteristik pori keseluruhan. Pengendapan kembali sebagian silikat pada karbon juga dapat berdampak pada struktur pori yang diinginkan.

Kemudian, Anda menjelaskan bahwa dalam penelitian ini, metode pelepasan silika menggunakan HF (asam fluorhidrik) sebagai pengganti NaOH. Penggunaan HF sebagai pelarut silika memiliki beberapa kelebihan. HF memiliki kemampuan yang lebih baik dalam melarutkan silika tanpa harus dipanaskan hingga suhu yang tinggi. Selain itu, HF dapat meminimalkan pembentukan bekas pori mikroskopis yang disebabkan oleh ion natrium dalam pelarutan dengan NaOH.

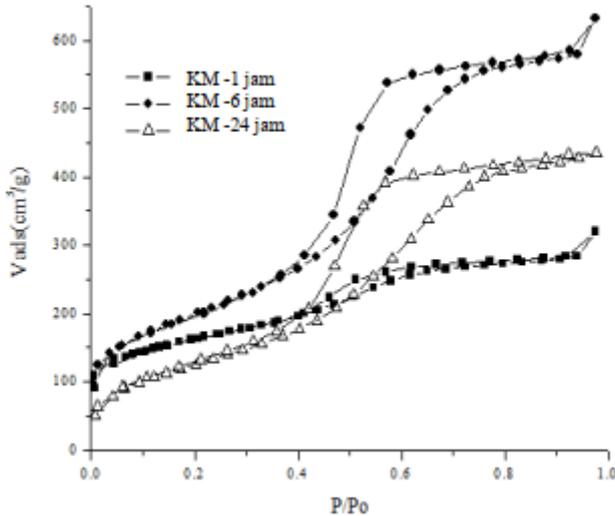
Penggunaan HF untuk pelepasan silika memungkinkan pencapaian kondisi optimal dalam hal konsentrasi dan waktu reaksi untuk melarutkan seluruh silika tanpa merusak struktur kerangka karbon yang telah terbentuk. Ini penting dalam memastikan bahwa pori karbon mesopori yang dihasilkan memiliki karakteristik yang diinginkan, seperti luas permukaan yang tinggi dan distribusi ukuran pori yang sempit.

Secara keseluruhan, penggantian metode pelepasan silika dari basa (NaOH) ke HF dalam penelitian ini dapat memberikan keuntungan dalam mendapatkan struktur pori karbon mesopori yang lebih sesuai dengan tujuan penelitian, dengan menghindari masalah yang mungkin timbul dari penggunaan basa, seperti pembentukan mikropori dan bekas pori mikroskopis.

2. Faktor Waktu Pelarutan Silika

Lama pelarutan silika oleh HF merupakan faktor yang memengaruhi porositas karbon mesopori. Penelitian tentang ini pernah dilakukan oleh *Bo et al.*, (2009) pada karbon mesopori dengan prekursor karbon furfural alkohol. Pengaruh lama pelarutan silika pada komposit karbon dari prekursor gelatin oleh HF dibuktikan dalam penelitian ini. Untuk mendapatkan informasi tentang pengaruh proses pelepasan silika terhadap porositas karbon maka dilakukan

modifikasi dengan memvariasi waktu pelarutan silika dengan HF. Pelarutan silika dilakukan pada temperatur kamar dengan rentang waktu 1; 6 dan 24 jam dengan pengadukan 200 rpm. Sampel karbon yang dihasilkan dinotasikan sebagai KM- n jam, dimana n adalah lama waktu pelarutan silika.

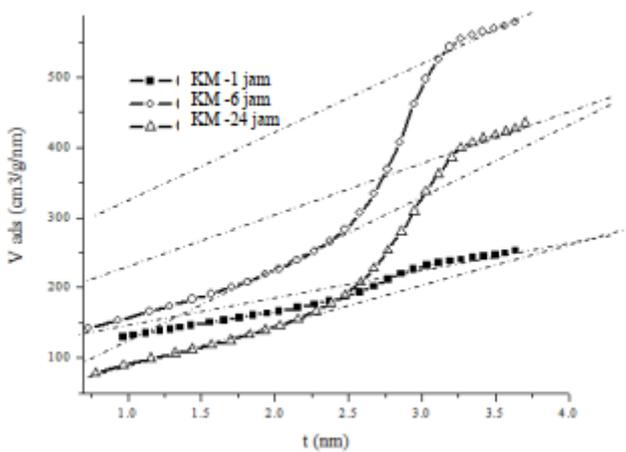


Gambar 61 Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen sampel KM variasi waktu pelepasan silika

Gambar 61 adalah isoterm semua sampel karbon KM dari variasi waktu pelarutan. Seluruh isoterm masuk kategori tipe IV dengan tipe lup histeresis H2 menurut klasifikasi IUPAC. Tipe tersebut khas untuk material mesopori berpori tubular (Corma, 1997). Hal ini mengindikasikan bahwa adanya variasi waktu pelarutan silika pada sampel tidak menghilangkan karakter material mesopori pada karbon mesopori hasil sintesis.

Karakter material mesopori dalam karbon sampel juga dibuktikan dengan adanya pembentukan kondensasi kapiler pada isoterm adsorpsi nitrogen di semua sampel terjadi pada tekanan relatif P/P_0 0,3-0,8. Infleksi tajam pada tekanan relatif P/P_0 0,4 mengindikasikan adanya mesopori dalam material karbon mesopori. Serapan pada tekanan relatif didaerah sekitar P/P_0 0,01 menggambarkan jumlah mikropori yang berada dalam sampel karbon

mesopori. Penjelasan lebih lanjut akan dikaitkan dengan hasil distribusi ukuran pori, luas permukaan dan *t-plot*.



Gambar 62 Kurva *t-plot* sampel KM variasi waktu pelepasan silika

Gambar 62 adalah kurva *t-plot* sampel KM variasi waktu pelepasan silika. Seluruh bentuk *t-plot* menunjukkan bahwa sampel masuk kategori material yang memiliki mesopori dan mikropori. Luas permukaan mikropori meningkat dengan makin lamanya waktu pelepasan silika. Secara umum, prosentase mesopori meingkat saat pelepasan silika dilakukan 6 jam. Hal ini diduga karena terlepasnya seluruh silika tanpa merusak kerangka karbon mesopori.

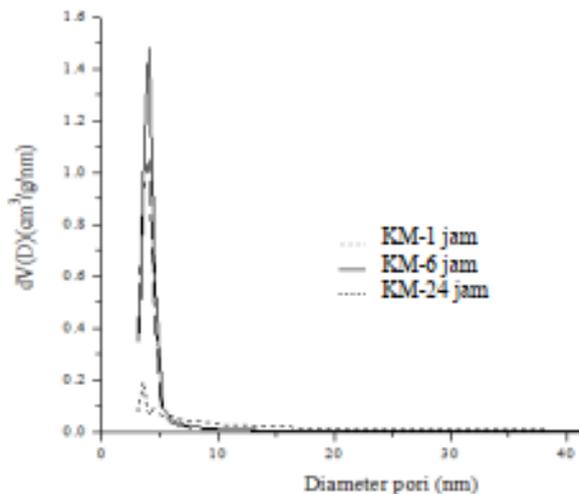
Dalam penelitian ini, variasi waktu pelarutan silika selama 1, 6, dan 24 jam menghasilkan sampel-sampel karbon dengan luas permukaan, rata-rata diameter pori, dan volume pori yang berbeda. Luas permukaan menunjukkan perbedaan signifikan antara sampel dengan waktu pelarutan silika 6 jam ($756 \text{ m}^2/\text{g}$) dan sampel dengan waktu 1 jam ($536 \text{ m}^2/\text{g}$), dengan sampel 24 jam ($480 \text{ m}^2/\text{g}$) berada di antara keduanya. Begitu pula dengan rata-rata diameter pori dan volume pori, yang menunjukkan perubahan yang konsisten dengan perbedaan waktu pelarutan.

Selain itu, bentuk isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen juga menunjukkan perbedaan antara ketiga sampel tersebut. Perbedaan intensitas, posisi, dan luas area di daerah titik infleksi dapat mengindikasikan adanya variasi dalam struktur pori dan distribusi ukuran pori antara sampel-sampel tersebut.

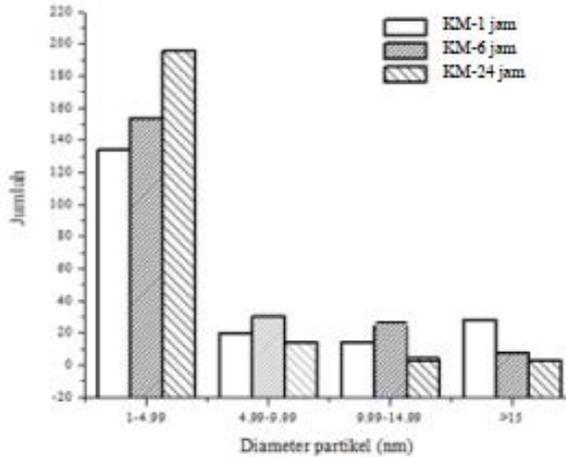
Pentingnya posisi titik infleksi dalam korelasi dengan porositas juga diungkapkan dalam penelitian ini. Semua sampel memiliki titik infleksi awal (P/P_0 0,5) pada posisi yang relatif serupa. Namun, perbedaan intensitas adsorpsi nitrogen di daerah ini memberikan informasi tentang jumlah mikropori yang berbeda antara sampel-sampel tersebut. Sampel dengan waktu pelarutan silika 1 jam menunjukkan intensitas monolayer yang lebih rendah, mengindikasikan jumlah mikropori yang lebih sedikit dibandingkan dengan sampel lainnya.

Faktor-faktor yang mempengaruhi perbedaan ini melibatkan waktu yang diperlukan bagi ion fluorin dan ion hidrogen untuk berinteraksi dengan ion silikat dan ion oksigen, yang pada gilirannya dapat mempengaruhi pembentukan pori dan struktur pori dalam karbon mesopori.

Penelitian ini memberikan pemahaman yang lebih baik tentang bagaimana waktu pelarutan silika dengan menggunakan metode HF dapat memengaruhi karakteristik porositas dan struktur pori karbon mesopori, dan bagaimana hubungan ini dapat dijelaskan dengan perubahan dalam distribusi ukuran pori dan sifat adsorpsi-desorpsi nitrogen.



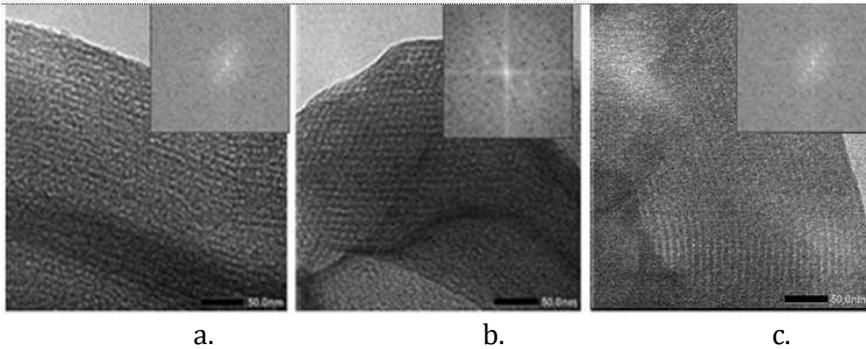
Gambar 63 Distribusi ukuran pori KM variasi waktu perlakuan HF



Gambar 64 Histogram distribusi ukuran partikel dari data TEM pada sampel KM variasi waktu pelepasan silika

Gambar 64 adalah histogram distribusi ukuran partikel karbon mesopori. Waktu pelarutan 1 jam kemungkinan menyebabkan ion fluorin tidak terdistribusi secara homogen di permukaan silika sehingga ada sebagian kecil silika yang belum larut. Partikel silika yang belum larut ini diperkirakan cenderung menutupi karbon mikropori dan mesopori. Peluang tertutupnya mikropori didasarkan pada kedekatan ukuran antara mikropori dan partikel silika, sedangkan tertutupnya mesopori kemungkinan terjadi jika silika yang tidak larut membentuk agregat berukuran meso. Kemungkinan pertama (bloking mikropori) diperkirakan menyebabkan sampel karbon KM-1 jam memiliki jumlah mikropori lebih rendah dibanding sampel lainnya.

Kemungkinan kedua (bloking mesopori) diperkirakan menyebabkan runtuhnya beberapa bagian tabung karbon saat agregat silika larut bersama air. Hal ini mengakibatkan diameter dan volume pori karbon KM-1 jam lebih rendah dibanding sampel lainnya. Besar diameter maupun volume pori karbon dapat teramati dari intensitas distribusi ukuran pori dan distribusi ukuran partikel sampel (Gambar 63 dan Gambar 6.4).



Gambar 65 TEM sampel KM dan FFT pada pelepasan silika dengan HF selama: a. 1 jam, b. 6 jam dan c. 24 jam

Gambar 65 adalah hasil TEM tampak samping. Seluruh gambar TEM maupun FFT sampel menunjukkan susunan batang karbon yang teratur. TEM sampel KM 6-jam lebih teratur dibanding KM 1-jam. Hal ini konsisten dengan penjelasan sebelumnya bahwa pendeknya waktu pelarutan silika menyebabkan belum sempurnanya proses pelepasan silika. Sebaliknya, sampel KM-24 jam memiliki keteraturan dan porositas yang lebih rendah dibanding KM-6 jam. Hal ini diperkirakan terjadi akibat panjangnya waktu pelarutan silika yang menyebabkan terjadinya beberapa kemungkinan.

Munculnya kemungkinan yang terjadi akibat pengaruh waktu pelarutan silika didasarkan pada pernyataan Suzuki-Muresan *et al.* (2011) bahwa karakter reaksi pelarutan silika adalah bersifat reversible jika proses pelarutan silika dilakukan kurang dari 70 hari. Reaksi reversible dari pelarutan silika telah di jelaskan pada bagian sebelumnya. Meskipun penelitian Suzuki-Muresan *et al.* (2011) mengambil *clay* sebagai sampel, namun secara umum karakter pelarutan silika ini juga berlaku pada material silika lainnya seperti SBA-15.

Kemungkinan pertama, pelarutan silika dalam jangka waktu yang lama menyebabkan silika yang telah larut berinteraksi kembali oksigen pada permukaan karbon dengan berdifusi ke mikro atau mesopori. Jika silika tidak teragregasi, maka silika kemungkinan terjebak pada pori mikro. Selanjutnya silika yang terjebak pada pori mikro akan menyebabkan terjadi bloking pori jika tidak ikut terlarut dengan air saat pencucian akhir. Hal ini secara otomatis mengurangi jumlah mikropori.

Kemungkinan selanjutnya, jika silika teragregasi menjadi agregat silika berukuran besar, maka meso maupun makropori dalam sampel karbon akan tersumbat oleh agregat silika. Selanjutnya, jika agregat silika ini ikut larut bersama air saat pencucian akhir, diperkirakan bekas agregat silika akan meninggalkan bekas pori di dinding karbon pada kerangka inti. Kemungkinan lainnya, jika agregat silika terlalu besar, maka dinding pori karbon akan meregang agar agregat dapat masuk. Proses larutnya silika saat pencucian akhir akan menyebabkan runtuhnya beberapa batang karbon akibat keluarnya penyumbat pori.

Kemungkinan yang terakhir peluang terjadinya lebih kecil karena peregangan atau penyusutan batang karbon lebih banyak terjadi saat pirolisis. Seluruh kemungkinan yang telah dipaparkan pada akhirnya menyebabkan sampel KM dengan preparasi pelarutan silika dalam 24 jam memiliki karakter pori yang lebih rendah dibanding sampel yang dipreparasi 6 jam. Hal ini konsisten dengan pernyataan Joo *et al* (2001) bahwa waktu yang lama dalam pelarutan silika menyebabkan kerusakan sebagian dinding pori karbon akibat lamanya interaksi antara oksigen pada permukaan karbon dengan ion hidrogen pada HF. Fakta ini diperkuat dengan histogram distribusi ukuran partikel dari TEM (Gambar 63).

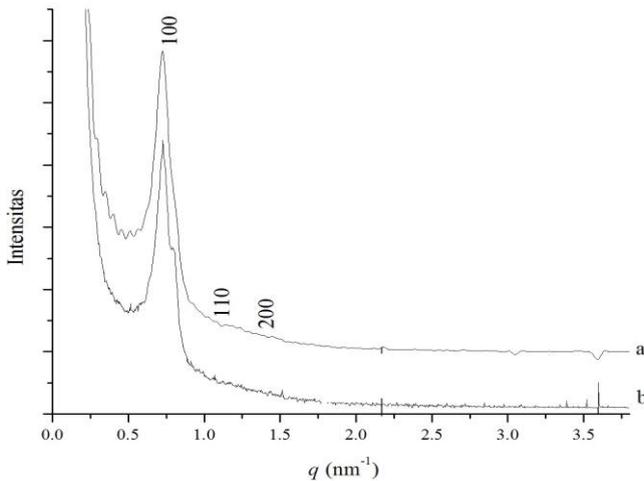
Distribusi ukuran partikel pada semua sampel KM variasi waktu pelarutan silika memiliki intensitas tertinggi pada kisaran ukuran 1-5 nm, sedangkan distribusi partikel lainnya tersebar pada rentang 5-15 nm. Hal ini sejalan dengan distribusi ukuran pori dari adsorpsi nitrogen di semua sampel KM dengan puncak distribusi pada ukuran pori sekitar 3-5 nm (Gambar 6.29). Secara umum semua sampel variasi waktu pelarutan memiliki karakter mesopori. Meskipun ada sedikit perbedaan intensitas, secara khusus pori pada sampel KM variasi pelarutan silika memiliki karakter mesopori dengan ukuran pori spesifik berkisar antara 3-5 nm.

Tabel 24 Pengaruh waktu pelepasan silika pada porositas sampel KM

| Sampel | SBET (m ² /g) | S _{me} m ² /g | % me | V _t (cm ³ /g) | D _a (nm) | D _b (nm) | D _c (nm) | V _{me} (nm) | a _o (nm) | t (nm) |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------|--|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------|
| KM-1jam | 536 | 443 | 83 | 0,52 | 3,5 | 3,4 | 3,5 | 0,33 | TD | TD |
| KM-6 jam | 756 | 636 | 85 | 0,99 | 5,2 | 5,1 | 4,3 | 0,98 | 10,53 | 5,43 |
| <u>KM-24</u> <u>jam</u> | 480 | 373 | 78 | 0,97 | 4,5 | 4,7 | 4,1 | 0,87 | 10,06 | 5,36 |

Keterangan : S_{BET}= Luas permukaan BET , S_{me} adalah luas permukaan meso dari *t-plot*, V_t adalah volume pori total, D_a , D_b dan D_c berturut-turut adalah diameter pori dari data rata-rata BJH , TEM, dan puncak kurva distribusi ukuran pori, a_o=unit sel parameter hasil SAXS, TD= tidak dilakukan pengukuran, t= ketebalan dinding (a_o-D_b)

Tabel 24 menunjukkan porositas sampel KM pada berbagai variasi waktu pelarutan silika. Unit sel parameter (a_o) hasil penghitungan SAXS sampel KM pada pelarutan silika selama 6 dan 24 jam berturut-turut 10,53 dan 10,06 nm. Selisih unit sel parameter sekitar 5% yang mengindikasikan bahwa lamanya waktu pelarutan silika berpengaruh signifikan pada ketebalan dinding karbon KM. Gao *et al.* (2013) dalam penelitiannya berhasil mengevaluasi metode pelarutan silika dari agregat silika seperti limestone dan kuarsa menggunakan HF.



Gambar 66 Spektra SAXS sampel KM variasi waktu pelepasan silika. 6 jam dan b. 24 jam

Dari penelitian Gao *et al.* (2013) diketahui bahwa HF merupakan agen pelarut silika yang efektif. Hal ini disebabkan HF mampu melarutkan silika dalam waktu singkat. Dalam penelitian ini, hal tersebut dibuktikan dengan hasil kalkulasi ketebalan dinding yang berasal dari pengurangan unit sel parameter dengan diameter pori TEM. Korelasi kuat ditemukan antara diameter pori karbon yang terbentuk dengan tebal dinding pori SBA-15 sebagai cetakan merepresentasikan keberhasilan meluruhkan silika dari komposit karbon-silika selama sintesis

Pada penelitian ini, pengamatan dengan SAXS hanya dilakukan pada sampel KM-6h dan KM 24h karena keterbatasan alat. Gambar 6.32 menunjukkan hasil hamburan SAXS pada KM-6 jam dan KM-24 jam. Kedua sampel menunjukkan puncak (100), (110) dan (200) yang menggambarkan adanya susunan mesopori heksagonal dua dimensi yang teratur. Intensitas nilai q pada posisi puncak (100), (110) dan (200) yang teramati berturut-turut adalah 0,72; 0,79; dan 1,09 dimana puncak q pada KM-24 lebih rendah dari KM-6 sebagai pengaruh perlakuan HF. Hasil hamburan SAXS pada sampel KM menunjukkan puncak dengan intensitas yang cukup kuat pada (100) dan (200) yang mengindikasikan keteraturan struktur mesopori yang terbentuk. Tebal dinding pori KM-6 jam dan KM-24 jam adalah 6,33 dan 5,36 nm. Tebal dinding KM-6 jam lebih besar dibanding KM-24 jam yang mengindikasikan semakin lama waktu pelepasan silika maka semakin besar reduksi dinding pori, Fenomena ini konsisten dengan penjelasan mengenai reduksi dinding pori dari data isotherm adsorpsi-desorpsi nitrogen dan pengamatan TEM. Secara keseluruhan, sampel variasi waktu pelepasan silika senada tidak berbeda secara signifikan dengan karbon mesopori pada penelitian sebelumnya sehingga dapat disimpulkan waktu optimum pelepasan silika dengan HF adalah 6 jam. Hal ini konsisten dengan hasil penelitian sebelumnya (Nejad *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2013 dan Wang *et al.*, 2011)

E. Pengaruh Konsentrasi HF

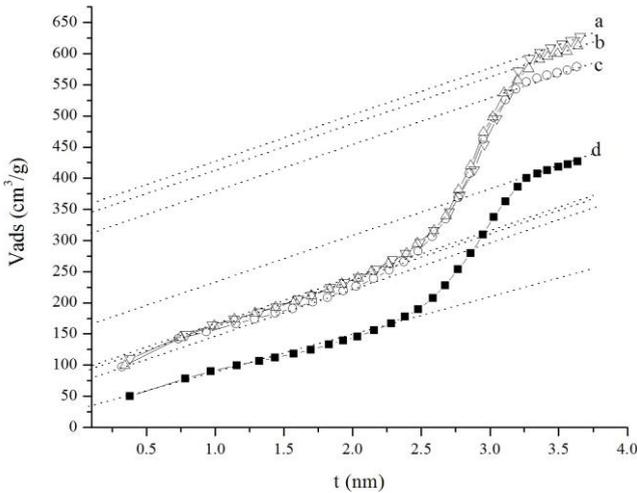
Pengaruh konsentrasi agen pelarut silika HF merupakan informasi penting dalam proses pelarutan silika meskipun studi tentang hal tersebut jarang sekali dilakukan. Pada penelitian ini pelarutan silika dengan HF dilakukan pada temperatur kamar selama 6 jam dengan pengadukan 200 rpm menggunakan HF konsentrasi 10, 20, 30 dan 40%. Sampel karbon yang dihasilkan dinotasikan sebagai

KM-n%, dimana n adalah konsentrasi HF. Gambar 6.33 dan 6.34 adalah kurva *t*-plot dan isoterm sampel KM variasi konsentrasi HF. Semua sampel karbon KM variasi konsentrasi HF memiliki isoterm yang menurut klasifikasi IUPAC masuk kategori tipe IV dengan tipe lup histeresis H2.

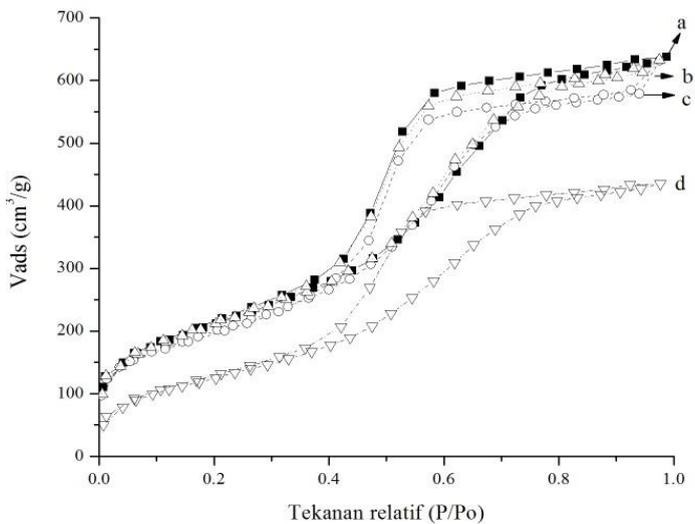
Tabel 25 Pengaruh Konsentrasi HF terhadap porositas sampel KM

| Kode | SBET 2 (m /g) | S _{me} (m ² /g) | % _{me} | V _t 3 (cm /g) | D _{BJH} (nm) | D _{TEM} (nm) | a _o (nm) | t (nm) |
|----------|---------------------|--|-----------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|-----------|
| KM-HF10% | 756 | 615 | 81 | 0,99 | 4,06 | 4,77 | 10,20 | 5,10 |
| KM-HF20% | 754 | 575 | 76 | 0,98 | 4,03 | 4,82 | 10,14 | 5,32 |
| KM-HF30% | 710 | 490 | 65 | 0,98 | 4,00 | 4,40 | 10,05 | 5,66 |
| KM-HF40% | 470 | 329 | 70 | 0,67 | 4,04 | 3,50 | 10,00 | 6,50 |

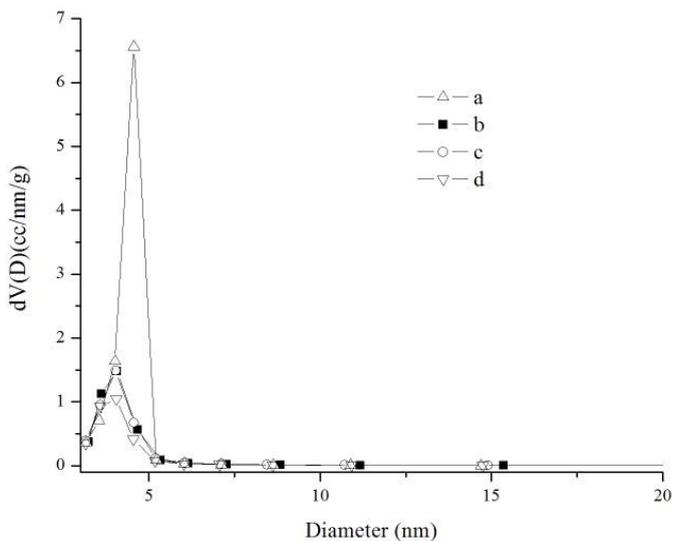
S_{BET}= Luas permukaan BET, S_{me} adalah luas permukaan meso dari *t*-plot, V_t adalah volume pori total, D_{BJH} dan D_{TEM} berturut-turut adalah diameter pori dari data rata-rata BJH dan TEM, dan puncak kurva distribusi ukuran pori, a_o = unit sel parameter hasil SAXS, t = ketebalan dinding (a_o-D_b)



Gambar 70 Kurva *t*-plot sampel: a. KM-HF10%, b. KM-HF20%, c. KM-HF30%, d. KM-HF40%



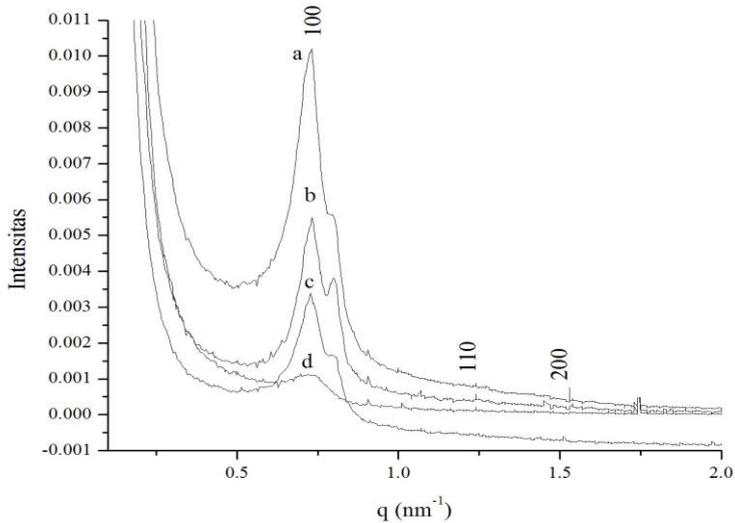
Gambar 71 Kurva Isoterm Adsorpsi-desorpsi nitrogen sampel: a. KM-HF10%, b. KM-HF20%, c. KM-HF30%, d. KM-HF40%



Gambar 72 Distribusi ukuran pori sampel: a. KM-HF 10%, b. KM-HF 20%, c. KM-HF 30%, d. KM-HF 40%

Gambar 72 adalah distribusi ukuran pori sampel KM variasi konsentrasi HF. Pola distribusi ukuran pori sampel dengan puncak tunggal berintensitas tinggi khas untuk material mesopori berstruktur teratur (Vinu *et al.*, 2007). Hal ini mengindikasikan bahwa adanya variasi konsentrasi HF pada sampel tidak menghilangkan keteraturan karakter material mesopori pada karbon mesopori hasil sintesis. Parameter tekstural sampel KM variasi konsentrasi HF terangkum dalam Tabel 6.9 Luas permukaan sampel KM dengan variasi konsentrasi HF 10, 20, 30 dan 40% berturut-turut 779, 756, 754 dan 470 m²/g dengan rata-rata diameter pori masing-masing adalah 4,5; 4,1; 4,2; 4,1 nm dan volume pori berturut-turut 0,99; 0,97; 0,97 dan 0,88 cm³/g. Bentuk isotherm antara 4 sampel tersebut hampir sama meski sedikit terlihat perbedaan pada intensitas dan luas area isotherm. Fenomena ini kemungkinan karena perbedaan waktu pelarutan silika pada masing-masing sampel. Korelasi antara porositas dengan konsentrasi HF dapat dijelaskan oleh posisi titik infleksi. Seluruh sampel KM variasi waktu memiliki titik infleksi awal (P/Po 0,5) pada posisi yang relatif sama. Perbedaan nampak pada intensitas adsorpsi nitrogen di daerah tersebut. Sampel KM-10, 20 dan 30 % memiliki intensitas monolayer hampir sama sedangkan KM-40% memiliki intensitas monolayer yang lebih rendah dari pada ketiga sampel sebelumnya yang berkaitan dengan jumlah mikropori

Gambar 72 adalah kurva distribusi ukuran pori sampel KM variasi konsentrasi HF. Distribusi ukuran pori yang sempit pada sampel karbon KM terukur pada kisaran sekitar 4,00-4,06 nm. Hal ini mengindikasikan konsentrasi HF tidak berpengaruh signifikan terhadap ukuran pori karbon yang terbentuk. Volume pori karbon mesopori KM yang menggunakan pelarut HF 10-30% berkisar 0,98-0,99 cm³/g sedangkan volume pori KM-HF40% sedikit lebih rendah yaitu 0,67 cm³/g. Luas permukaan juga mengalami penurunan sistematis dengan semakin meningkatnya konsentrasi HF. Kedua fakta ini diduga akibat adanya peran HF sebagai pelepas silika yang tidak hanya memberi efek terlarutnya silika pada komposit karbon-silika namun juga berpengaruh pada peregangan kerangka karbon. Hal ini terlihat pada penurunan intensitas hamburan SAXS secara sistematis dengan semakin meningkatnya konsentrasi HF (Gambar 73).



Gambar 73 Pola hamburan SAXS sampel a. KM-HF10%, b. KM-F20%, c. KM-HF30%, d. KM-HF40%

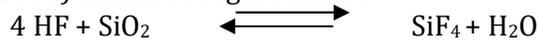
Gambar 73 adalah pola hamburan SAXS sampel karbon yang menggunakan berbagai konsentrasi HF. Nampak pada sampel KM-HF10% memiliki intensitas hamburan paling tinggi dan semakin menurun dengan makin meningkatnya % HF. Hal serupa juga teramati pada data luas permukaan dimana KM-HF10% memiliki luas permukaan paling tinggi dibanding sampel lainnya. Hal ini diperkirakan terjadi karena pada konsentrasi HF rendah, pelarutan silika tidak menyebabkan kerusakan kerangka sedangkan luas permukaan tinggi karena porsi mikropori yang cukup banyak. Fenomena ini terjadi kemungkinan karena laju interaksi ion fluorin dengan ion silikat berlangsung normal pada konsentrasi HF rendah. Laju pelarutan silika terjadi lebih halus karena konsentrasi pelarut HF yang tidak terlalu tinggi. Porsi air dan HF 4:1 memungkinkan HF terdistribusi secara homogen di permukaan silika dengan bantuan air.

HF dengan konsentrasi kecil ini diperkirakan tidak hanya menyebabkan partikel silika larut namun juga berdifusi masuk ke dinding karbon menghasilkan mikropori setelah proses pelarutan silika selesai. Hal yang sama terjadi pada sampel yang menggunakan HF 20 dan 30%. Diperkirakan adanya air membantu disntibusi ion fluorin secara merata di permukaan silika. HF juga kemungkinan

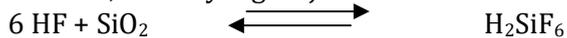
berdifusi ke dinding karbon dengan memanfaatkan ikatan elektrostatik antara ion fluorin dengan oksigen di permukaan karbon sehingga menghasilkan mikropori setelah pelepasan silika selesai. Difusi ion fluorin ke dinding karbon tidak merusak kerangka inti karbon hanya menghasilkan lebih banyak mikropori. Fenomena ini mengindikasikan bahwa rentang konsentrasi HF 10-30% adalah rentang dimana HF secara efektif mampu melarutkan silika dengan daya rusak rendah terhadap dinding karbon.

Efektivitas pelarutan HF pada konsentrasi tertentu diperkirakan berkaitan dengan adanya ion fluorin dalam HF. Ion fluorin adalah reagen nukleofilik kuat yang memiliki mekanisme sama dengan OH⁻ saat menyerang kerangka silikon-oksigen. HF adalah reagen yang lebih kuat dibanding alkali karena dua alasan. Alasan pertama, elektronegativitas F adalah 3,98 sedangkan elektronegativitas oksigen hanya 3,44. Elektronegativitas yang tinggi memungkinkan ion F untuk berikatan lebih kuat dari pada ion oksigen ketika berinteraksi dengan silikat. Alasan kedua ion hidrogen sebagai reagen elektrofilik membantu ion fluorin untuk memecah ikatan Si-O.

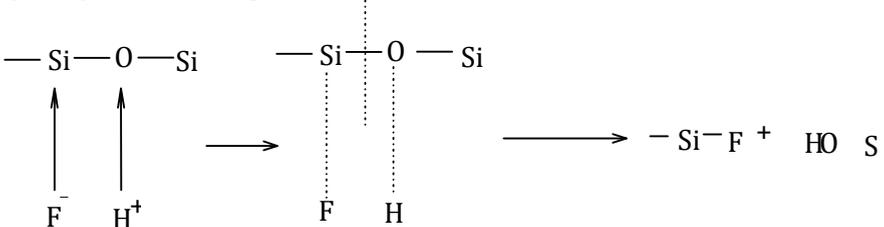
Reaksi pelarutan silika oleh HF secara stoikiometri menurut Wolff-Boenisch *et al.* (2004) adalah sebagai berikut:



Saat larutan HF berlebih, reaksi yang terjadi adalah berikut:



Reaksi di mana ion hidrogen sebagai reagen elektrofilik yang membantu ion fluorin untuk memecah ikatan Si-O menurut Gao *et al.* (2013) adalah sebagai berikut:



Gambar 74. Reaksi pemecahan ikatan Si-O-Si oleh HF oleh Gao *et al.* (2013)

Reaksi tersebut (Gambar 6.37) terjadi saat temperatur rendah. Saat reaksi terjadi pada temperatur tinggi, H_2SiF_6 terdekomposisi menjadi SiF_4 yang kemudian menguap pada temperatur tinggi. Penelitian Gao *et al.* (2012) memberi kesimpulan bahwa dapat pelarutan silika dengan HF dapat dilakukan pada temperatur rendah atau temperatur kamar.

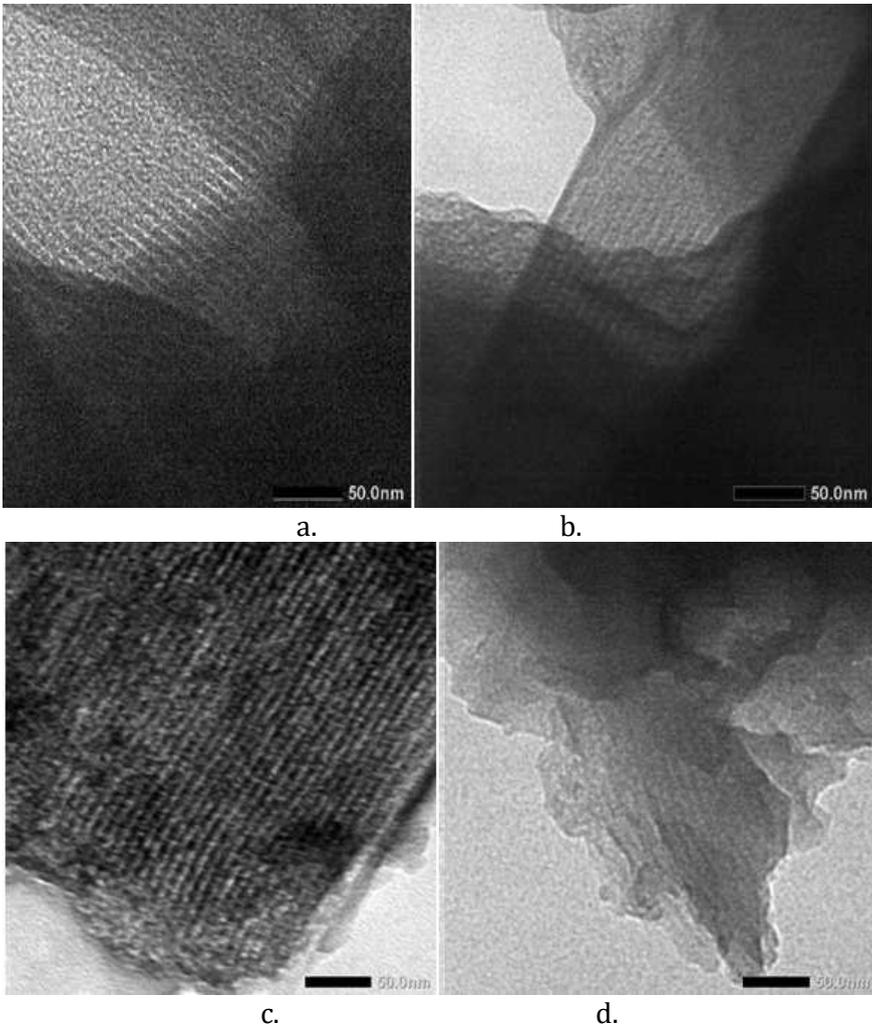
Fenomena berbeda terjadi pada KM-HF40%. HF yang digunakan adalah HF pekat (40%) tanpa pengenceran dengan air. Sampel KM-HF40% memiliki luas permukaan yang relative lebih rendah dibanding tiga sampel sebelumnya. Hal ini diperkirakan terjadi karena tingginya kepekatan HF dan minimnya air sebagai agen distribusi ion fluorin ke permukaan silika. Jumlah mikropori yang sedikit diperkirakan terjadi karena laju pelepasan silika yang tinggi akibat tingginya konsentrasi HF. Selama pelarutan silika, ion fluorin dan ion hidrogen berikatan masing-masing dengan ion silikat dan ion oksigen. Konsentrasi HF yang tinggi menyebabkan laju pelarutan silika sangat tinggi dan berpengaruh pada hilangnya mikropori dalam material karena tumbangannya batang mikropori. Tumpang tindih batang mikropori membentuk ruang berukuran meso. Tumbangannya mikropori juga berpeluang mengurangi stabilitas mesopori akibat hilangnya tiang mikropori sebagai penyangga. Hal ini dijelaskan oleh Mario (2009) dengan ilustrasi dalam penelitiannya tentang material mesopori.

Tumbangannya mikropori akibat pelarutan silika konsentrasi tinggi diperkirakan berpeluang merusak tabung mesopori yang memunculkan beberapa kemungkinan. Kemungkinan pertama diperkirakan terbentuk ruang baru berukuran meso antar batang karbon yang tumbang yang menyebabkan sampel karbon KM-HF40% memiliki prosentase mesopori yang tinggi. Kemungkinan kedua, tumpukan batang mikropori yang tumbang akan menyumbat ruang mesopori yang telah terbentuk sehingga tidak hanya mengurangi luas permukaan namun juga volume dan diameter pori karbon. Hal ini teramati pada kurva distribusi ukuran pori.

Pelarutan silika menggunakan HF 10%, 20%, 30% dan 40% menghasilkan karbon dengan distribusi ukuran pori yang terpusat berturut-turut pada ukuran pori 4,8; 4,2; 4,1 dan 4,0 nm (Gambar 6.34). Sampel KM-HF 40% memiliki puncak distribusi paling rendah dibanding sampel lain. Hal ini masih mengacu pada kemungkinan sebelumnya bahwa masih ada silika yang belum sepenuhnya terlepas

dari karbon atau tumbangya beberapa batang karbon akibat laju pelarutan yang tinggi akibat tingginya konsentrasi HF. Peristiwa bloking pori karbon oleh silika maupun kemungkinan tumbangya batang karbon berimplikasi pada rendahnya volume pori.

Tumbangya pori secara signifikan tidak terjadi pada karbon KMHF10% yang menunjukkan intensitas distribusi pori yang paling tinggi yang diperkirakan terjadi karena HF 10% menyediakan air yang cukup untuk mendistribusikan ion fluorin ke permukaan silika terlarut hampir disemua bagian tanpa menimbulkan proses kerusakan karbon yang signifikan. Hal ini sejalan dengan pernyataan Joo *et al.* (2001) bahwa konsentrasi pelarut silika memengaruhi karakter pori karbon. Hal menarik juga secara jelas terlihat pada sampel KM-HF20% dan KM-HF30% yang menunjukkan dua intensitas distribusi ukuran pori pada 3,60 nm dan 4,06 nm meski tidak membentuk puncak yang tajam. Fenomena ini kemungkinan disebabkan adanya pembentukan pori terjadi secara simultan saat silika terlepas dan saat silika terdifusi kembali ke dinding karbon. Saat silika terlepas, pori karbon berdiameter besar terbentuk sedangkan saat silika kembali berikatan dengan oksigen pada permukaan karbon maka terjadi pembentukan ekstra pori yang masih berukuran meso.



Gambar 75 TEM sampel KM menggunakan HF a. 10%, b. 20% , c. 30% dan d. 40%.

Kemungkinan kedua karena ada beberapa tabung karbon yang tumbang menghasilkan ruang atau celah yang terukur sebagai pori lain oleh adsorpsi nitrogen di luar kerangka pori inti karbon. Kemungkinan terakhir tersebut peluangnya lebih besar terjadi mengingat konsentrasi HF 20-30% masih berpeluang melarutkan silika sekaligus mendegradasi kerangka karbon. Fenomena kerusakan

dinding pori dikonfirmasi oleh TEM yang menunjukkan adanya tumpang tindih antar batang karbon (*stacking fault*).

Gambar 75 adalah hasil TEM karbon mesopori. Analisa adanya tumpang tindih batang karbon dilakukan dengan metode *Fast Fourier Transform* (FFT). Distribusi ukuran pori dari data adsorpsi nitrogen dikomparasi dengan distribusi ukuran partikel dari TEM yang dihitung dengan program *scion image*. TEM pada menunjukkan adanya susunan gars teratur yang terindikasi sebagai batang karbon yang seragam. Pola FFT sampel dari TEM menunjukkan titik putih yang dikelilingi oleh warna gelap yang terindikasi sebagai proyeksi interior tubular yang berasal dari celah pori KM atau bekas posisi tabung SBA-15 sebelum pelepasan silika. TEM dan FFT tampak samping menunjukkan pola titik-titik putih yang sejajar sedangkan pada gambar tampak muka menunjukkan titik-titik yang jika dihubungkan membentuk pola heksagonal. Menurut Vinu *et al.* (2009), hasil FFT dengan pola tersebut masing-masing menunjukkan adanya keteraturan arah batang material yang parallel dan tegak lurus terhadap saluran pori mesostruktur heksagonal $p6mm$. Pola titik FFT pada sampel KM tidak berbeda signifikan dengan hasil Maylagan *et al.* (2012) meskipun tingkat ketajaman sedikit berbeda. Hal ini diperkirakan karena adanya tumpang tindih antar batang karbon yang mengakibatkan pola keteraturan terdeteksi lemah. Seluruh karbon mesopori secara umum memiliki keteraturan yang cukup baik dan tidak berbeda jauh dengan hasil penelitian sebelumnya. Hal ini mengindikasikan bahwa variasi kondisi sintesis yang dilakukan dalam penelitian ini dalam batas normal dimana tidak menyebabkan kerusakan kerangka karbon yang signifikan.

Sampel KM variasi konsentrasi HF secara keseluruhan memiliki struktur yang tidak berbeda secara signifikan dengan karbon mesopori para peneliti yang lain (Ryoo *et al.*, 1999; Joo *et al.*, 2001; Lund *et al.*, 2012; Nejad *et al.*, 2013). Kondisi optimum pelepasan silika adalah rasio gelatin/SBA-15= 1,0 b/b, rasio asam sulfat/gelatin= 1,0 b/b dengan impregnasi 2 tahap dan kondisi pelepasan silika dengan HF 10% selama 6 jam. Kondisi tersebut dimiliki oleh sampel KMHF10%. Selanjutnya akan dilakukan aplikasi sampel tersebut sebagai adsorben dalam DBT.

Dari keseluruhan hasil karakterisasi sampel karbon mesopori pada berbagai variasi parameter menunjukkan karbon mesopori hasil sintesis memiliki karakter yang tidak berbeda secara signifikan

dengan penelitian Joo *et al.* (2001), Vinu *et al* (2007), Maylagan *et al.* (2012) dan Nejad *et al.* (2003) dalam hal struktur dan keteraturan pori serta parameter tekstural yang meliputi luas permukaan, volume total pori, diameter pori meskipun masih memiliki morfologi yang tumpang tindih. Kondisi optimum sintesis karbon mesopori gelatin adalah: rasio gelatin/SBA15 1,0 (b/b), rasio asam/gelatin 0,2 (b/b), impregnasi dua tahap, pelepasan cetakan menggunakan HF 10% selama 7 jam pada suhu kamar. Sampel karbon mesopori terbaik adalah KM-HF10% yang selanjutnya akan digunakan dalam aplikasi adsorpsi senyawa sulfur dibenzotiofen. Penelitian ini juga mendapatkan informasi bahwa interaksi antara gugus aktif pada gelatin yaitu amina dengan spesi silika dari cetakan memiliki pengaruh signifikan dalam meningkatkan stabilitas prekursor dalam cetakan selama proses deposisi yang berpengaruh pada peningkatan kestabilan termal.

Kinetika Adsorpsi DBT pada Karbon Mesopori

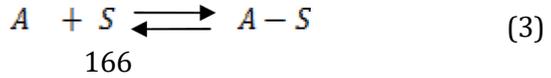
Adsorpsi DBT menggunakan karbon mesopori sebagai adsorben. Larutan DBT dalam heksan dengan konsentrasi 2 mol/L digunakan sebagai larutan umpan dalam kajian adsorpsi. Adsorpsi DBT diawali dengan mencampurkan 50 mg karbon mesopori ke dalam 10 mL larutan umpan, kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 1 jam pada suhu ruang. Adsorben kemudian dipisahkan dari larutan menggunakan kertas saring Whatman 42. Larutan filtrat kemudian diukur dengan UV-vis pada rentang panjang gelombang 200–400 nm. Konsentrasi kesetimbangan pada variasi kondisi diukur dari kurva kalibrasi pada λ_{\max} of 326 nm ($R^2 = 0,999$). Berat DBT yang teradsorb ke karbon mesopori pada keadaan setimbang dilambangkan dengan q_e yang dihitung dengan persamaan (1).

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{w}{m} \quad (1)$$

Dimana C_o dan C_e adalah konsentrasi awal dan konsentrasi kesetimbangan (mol/L) DBT pada fase ruah. Simbol w menyatakan volume fase cair (L) sedangkan m adalah berat adsorben (g). Berat DBT yang terserap ke dalam karbon mesopori pada waktu tertentu dilambangkan dengan q_t yang didapatkan dari persamaan (2).

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{w}{m} \quad (2)$$

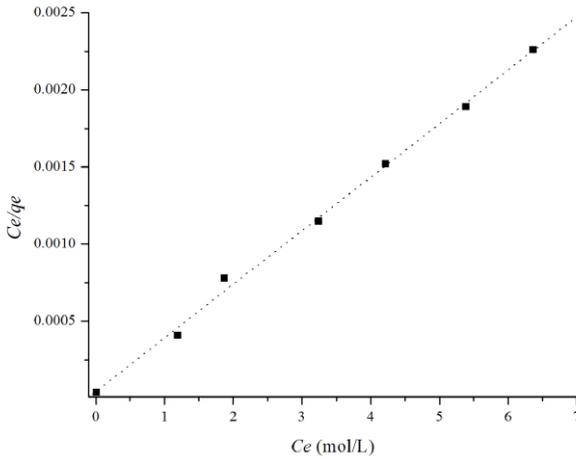
Dimana C_t adalah konsentrasi DBT (mol/L) pada saat t . Kajian kesetimbangan adsorpsi pada penelitian ini menggunakan isotherm monolayer model Langmuir yang telah banyak digunakan para peneliti (Li *et al.*, 1993; Darmstadt *et al.*, 2003; Nejad *et al.*, 2013; Anbia *et al.*, 2011; Muzic *et al.*, 2009; Wen *et al.*, 2010, Zhou *et al.*, 2009). Model Langmuir berdasarkan dari proses adsorpsi-desorpsi adsorbat (A) pada adsorben (S) yang disajikan dalam persamaan (3)



166

Isotherm Langmuir didapatkan dari persamaan (4)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4)$$

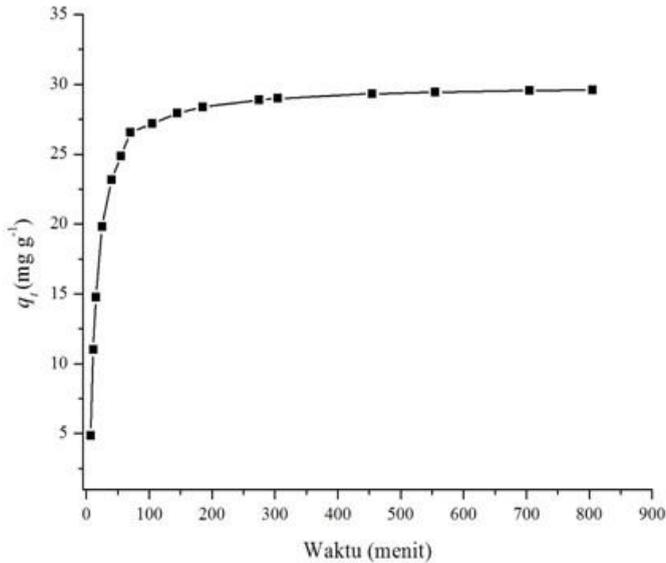


Gambar 76 Plot linier data adsorpsi DBT model Langmuir

Gambar 76 adalah plot linier antara $\frac{C_e}{q_e}$ dengan C_e hasil adsorpsi DBT pada karbon mesopori KM menghasilkan koefisien korelasi ($R^2=0,997$). Kapasitas adsorpsi maksimum dan konstanta kesetimbangan yang dihitung dari intersep dan slope berturut-turut menghasilkan $q_m=66,7$ mg/g dan $K_L=0,59$ g/mg (Tabel 26). Perubahan energi bebas Gibbs (ΔG^0) dapat dihitung menggunakan konstanta

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (5)$$

Langmuir (K_L) yang dimasukkan dalam persamaan (5) Nilai ΔG^0 hasil perhitungan adalah $-14,8$ kJ/mol yang mengindikasikan bahwa proses adsorpsi berlangsung spontan. Konstanta kesetimbangan dari data Langmuir yaitu $K_L=0,59$ g/mg menghasilkan energi ikatan antara DBT dengan situs aktif pada karbon mesopori KM yang relatif rendah (< 40 kJ/mol) sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi masuk kategori fisisorpsi. Hasil ini tidak berbeda signifikan dengan hasil pada 2 penelitian yang telah lampau (Nejad *et al.*, 2013, Seredych *et al.*, 2010).



Gambar 77 Kurva efek waktu kontak molekul DBT pada karbon mesopori KM pada adsorpsi suhu kamar

Gambar 77 adalah kurva efek kontak molekul DBT ketika adsorpsi menggunakan karbon mesopori. Keadaan kesetimbangan tercapai pada waktu kontak 70 menit. Laju adsorpsi DBT terjadi sangat cepat pada 30 menit pertama dan kemudian menurun terutama setelah 60 menit pertama. Hal ini diperkirakan terjadi karena banyaknya situs kosong di permukaan karbon selama adsorpsi pada keadaan awal (30 menit pertama). Setelah itu situs permukaan yang kosong sulit terisi DBT akibat adanya daya repulsif antara molekul DBT sebagai adsorbat pada permukaan karbon dengan molekul DBT pada larutan. Selain itu, DBT yang teradsorpsi pada makro maupun mesopori akan mengalami kejenuhan DBT selama keadaan awal. Akibat setelahnya adalah molekul DBT harus melewati rute adsorpsi yang lebih jauh untuk mencapai permukaan pori yang lebih dalam disertai resistensi yang jauh lebih besar dari molekul DBT yang telah teradsorpsi lebih dulu. Hal ini menyebabkan penurunan laju adsorpsi (perlambatan) setelah keadaan awal terlampaui. Belum bisa ditentukan apakah molekul DBT mengisi mikropori atau mesopori terlebih dahulu selama adsorpsi. Dari segi ukuran, diduga molekul DBT akan cenderung mengisi pori yang lebih besar hingga

jenuh dan selanjutnya mengisi pori yang lebih kecil akibat tidak tertampungnya lagi adsorbat pada pori besar.

Fenomena perlambatan laju adsorpsi DBT setelah melewati keadaan awal pada penelitian ini secara tidak langsung memunculkan ada 2 kemungkinan yang menjadi faktor yang menentukan laju adsorpsi. Faktor tersebut yaitu kualitas dan kuantitas adsorbat dan adsorben. Kualitas dan kuantitas adsorbat didefinisikan sebagai gugus fungsi pada DBT yang mendukung interaksi adsorpsi serta jumlah adsorbat yang terlibat dalam adsorpsi, sedangkan kualitas dan kuantitas adsorbent didefinisikan sebagai porositas dan sifat kimia karbon KM. Kemungkinan ini didukung oleh pernyataan Srivatav *et al.* (2009); Shi *et al.* (2015) dan Nejad *et al.* (2013) bahwa laju adsorpsi tergantung pada ukuran adsorbat, konsentrasi adsorbat dan afinitas terhadap adsorbent serta koefisien difusi adsorbat pada larutan ruah dan pada fase adsorben.

Model kinetika selanjutnya dipilih berdasarkan nilai kapasitas adsorpsi yang paling mendekati K Langmuir. Ketika energi ikatan masuk dalam kisaran fisorpsi, laju desorpsi tidak dapat diabaikan. Berdasarkan hal tersebut, kajian kinetika adsorpsi dari data eksperimen adsorpsi DBT ke dalam KM akan menggunakan beberapa pendekatan berikut ini.

A. Model Reaksi Ireversibel Orde Satu Semu (*Pseudo First Order*)

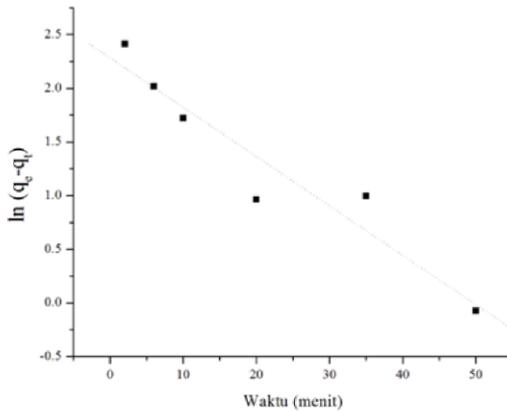
Model reaksi ireversibel orde satu semu ditemukan oleh Lagergren (1989). Banyak digunakan oleh peneliti seperti Ho (2004). Model reaksi ireversibel orde satu semu muncul didasarkan pada kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan (q_s).

Pada model kinetika Lagergren, konsentrasi adsorbat (A) diasumsikan tidak memberi pengaruh pada laju adsorpsi dan laju desorpsi diabaikan. Jika q_t adalah situs aktif yang tertutupi oleh adsorbat (A-S) pada waktu tertentu, maka laju hanya bergantung pada ($q_s - q_t$). Laju adsorpsi model orde satu semu dapat dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (6)$$

$$\frac{dq_t}{(q_s - q_t)} = k_1 dt \quad (7)$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$



(8)

Gambar 78 PlotLinier orde satu semu (*pseudo-first-order*) menggunakan persamaan Lagergren dalam adsorpsi DBT pada permukaan karbon mesopori KM

Lambang k_1 adalah konstanta laju orde satu semu. Proses integrasi persamaan (7) dengan kondisi batas $t=0, q_t=0$ dan $t=t, q_t=q_e$, menghasilkan persamaan (8). Plot antara $\ln (q_e - q_t)$ versus t dari data adsorpsi DBT pada karbon mesopori KM menghasilkan koefisien korelasi $R^2 = 0,816$ (Gambar 7.3). Rendahnya koefisien korelasi antara $\ln (q_e - q_t)$ versus t mengindikasikan bahwa korelasi linier lemah sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi DBT pada KM tidak dapat digambarkan menggunakan model *orde satu semu*. Hasil kalkulasi model orde satu semu adalah $R^2 = 0,816$, $q_e = 10,7$ mg/g dan $k_s 4,23$ g/mg.

B. Model Orde Dua Semu (*Pseudo Second Order*)

Model reaksi orde dua semu dirumuskan oleh Ho dan McKay (1999). Model ini muncul berdasarkan asumsi bahwa laju adsorpsi secara linier berhubungan dengan kuadrat jumlah situs kosong adsorpsi (Ho dan McKay, 1999). Laju kinetiknya model orde dua semu dapat digambarkan dengan persamaan berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_1 dt \quad (10)$$

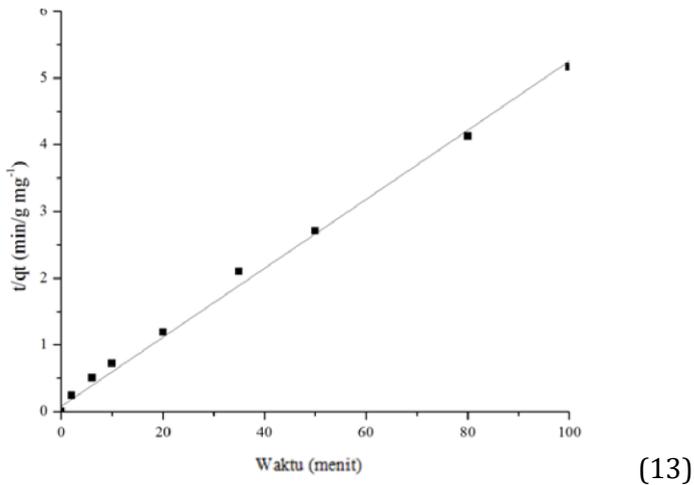
Persamaan (9) diubah menjadi persamaan (10) untuk memudahkan dalam proses integrasi. Hasil integrasi persamaan pada kondisi batas yang diterapkan yaitu $t = 0, q_t = 0$, dan $t = t_\infty, q_t = q_e$ menjadi persamaan integrasi berikut

$$-\int_0^{q_t} \frac{1}{(q_e - q_t)^2} d(q_e - q_t) = \int_0^t k_1 dt \quad (11)$$

Sehingga persamaan (11) pada $t=0 \rightarrow q_t = 0$ menjadi persamaan :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_1 t}{q_e k_1 t + 1} \quad (12)$$

Modifikasi persamaan (12) menghasilkan persamaan :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{q_e^2 k_1}$$


Gambar 79 Plot linier orde dua semu (*pseudo-second-order*) menggunakan persamaan Ho dan McKay (1999) dalam adsorpsi DBT pada permukaan karbon mesopori KM

Plot antara t/q_t versus t digunakan untuk menghitung laju adsorpsi pada model orde dua semu. Nilai k_1 untuk semua temperatur didapatkan dari persamaan tersebut. Data adsorpsi DBT pada KM mendekati model orde dua semu dengan koefisien korelasi $R^2 = 0,999$ (Gambar 79). Nilai $q_e = 44,8$ mg/g dan $k_s = 0,54$ g/mg. Koefisien korelasi $R^2 = 0,999$ serta kedekatan nilai k_s dan q_m dengan hasil kalkulasi Langmuir mengindikasikan bahwa proses adsorpsi DBT pada

KM sebagai adsorben dapat digambarkan dengan model kinetika orde dua semu.

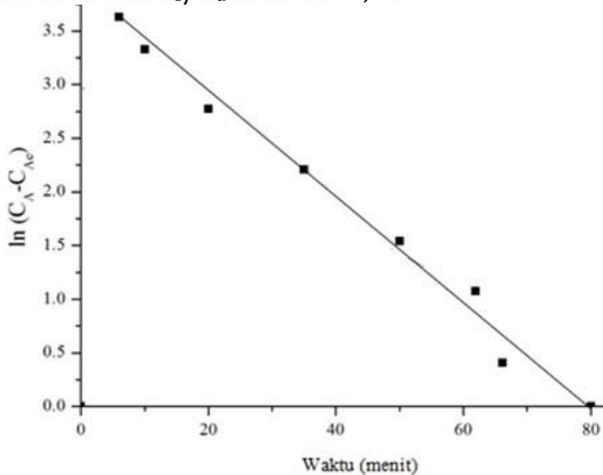
C. Model Reaksi Reversibel Orde Satu Semu

Model reaksi reversibel orde satu semu dikembangkan oleh Pandey *et al.* (2010). Model kinetika reversibel orde satu semu berasal dari pengembangan model reversibel orde satu semu (persamaan 7 dan 8) yang muncul berdasarkan asumsi bahwa konsentrasi adsorbat (C_A) dan situs aktif pada adsorben yang tertutupi adsorbat (C_{AS}) sebagai variable dimana situs aktif maksimum yang tertutupi adsorbat pada keadaan kesetimbangan dilambangkan dengan C_{Ae} . Persamaan laju adsorpsi model Pandey dinyatakan berikut ini:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_{AS} \quad (14)$$

$$\ln(C_A - C_{Ae}) = -(k_1 - k_2)t + \ln(C_{A0} - C_{Ae}) \quad (15)$$

Plot dari $\ln(C_A - C_{Ae})$ dan t menghasilkan data antara lain $R^2 = 0,992$ (Gambar 80). Nilai k_s dan k_d berturut-turut 2,02 g/mg dan 42 g/mg. Jika K adalah K_s/K_d maka $K = 0,048$.



Gambar 80 Plot linier orde satu semu (*pseudo-second-order*) menggunakan persamaan Pandey (2010) dalam adsorpsi DBT pada permukaan karbon mesopori KM

D. Model Reaksi Reversibel Orde Dua Semu

Model kinetika reversibel orde dua semu berasal dari pengembangan model yang dirumuskan oleh Santosa *et al.* (2007) dengan persamaan awal berikut:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_s C_A \theta_0 - k_d \theta_A \quad (16)$$

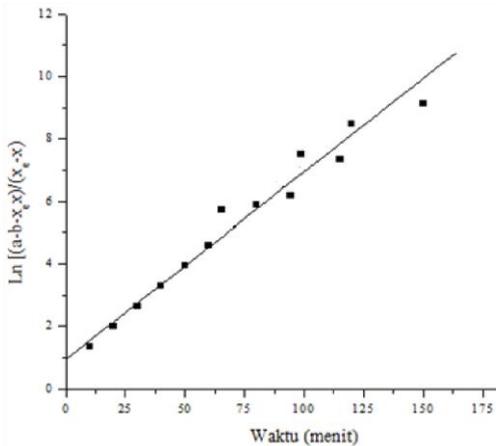
$$\frac{d(k\theta_A)}{dt} = k_s C_A (k\theta_0) - k_d (k\theta_A) \quad (17)$$

$$dC_{SA} = k_s C_A (C_{S0}) - k_d C_{SA} \quad (18)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_s (a - x)(b - x) - k_d x \quad (19)$$

$$k_d = \{ k_s (a - x_e)(b - x_e) \} / x_e \quad (20)$$

$$\ln \frac{ab - x_e x}{x_e - x} = (k_s (ab - x_e^2) t) / x_e - \ln(x_e / ab)$$



(21)

Gambar 81 Plot linier ordedua semu (*pseudo-first-order*) menggunakan persamaan Santosa (2007) dalam adsorpsi DBT pada permukaan karbon mesopori KM

Persamaan (21) pada Gambar 7.6 menghasilkan slope dan intersep. Nilai R2 adalah 0,899. Dari slope persamaan tersebut, dapat dihitung $k_s = 0,15$ g/mgdan menggunakan persamaan (22) dapat dihitung nilai $k_d = 0,39$ g/mg, sehingga $K = k_s/k_d = 0,38$.

Tabel 26 Model Kinetika adsorpsi DBT dibandingkan dengan Langmuir

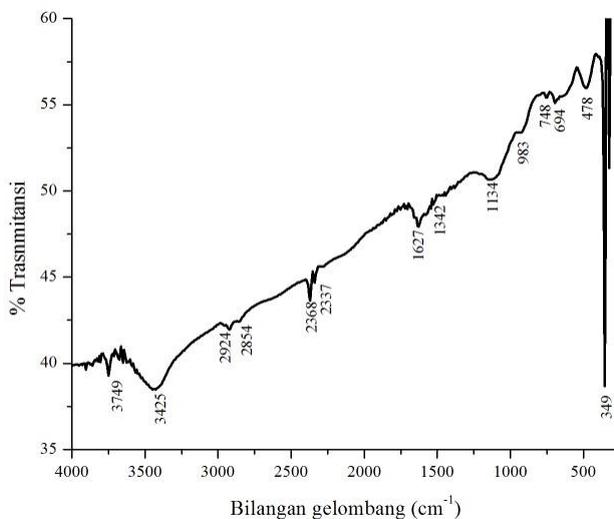
| Orde | Model | q_m (g/mg) | k_s (g/mg) | k_d (g/mg) | $K=k_s/k_d$ | R ² |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|----------------|
| satu semu | Lagergren | $q_e=10,7$ | 4,23 | - | - | 0,816 |
| dua semu | Ho dan McKay | $q_e=$ 44,8 | 0,54 | - | - | 0,999 |
| satu semu | Pandey | - | 2,02 | 42,00 | 0,048 | 0,992 |
| dua semu | Santosa | - | 0,15 | 0,39 | 0,380 | 0,899 |

Secara garis besar seluruh koefisien korelasi adsorpsi dari berbagai model menunjukkan nilai R yang hampir sama yaitu 0,999 kecuali model orde satu semu oleh Lagergren. Nilai K Langmuir paling mendekati dengan nilai K pada model orde dua semu Ho dan McKay (1999) berturut-turut yaitu 0,54 dan 0,59 g/mg dengan nilai kapasitas adsorpsi maksimum berturut-turut 44,8 dan 66,7 mg/g.

Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi DBT pada karbon mesopori KM mendekati model orde dua semu dimana laju adsorpsi secara linier berhubungan dengan kuadrat jumlah situs kosong adsorpsi. Dari indikasi tersebut dapat disimpulkan bahwa bahwa kapasitas adsorpsi KM sebesar 66,7 mg/g merupakan nilai yang mewakili kemampuan material dalam mengadsorp molekul DBT. Performa desulfurisasi KM pada penelitian ini tidak berbeda jauh dengan hasil penelitian Nejad *et al.* (2013) dan Shi (2015) yang berturut-turut menghasilkan kapasitas adsorpsi DBT 75,7 mg/g dan 44,8 mg/g menggunakan karbon mesopori CMK-3 dan karbon berpori dengan heteroatom.

Porositas dan Kimia Permukaan Karbon Mesopori dalam Adsorpsi DBT

Hasil adsorpsi menunjukkan bahwa karbon mesopori (KM) memiliki kinerja adsorpsi desulfurisasi yang sangat baik terhadap molekul DBT. Kapasitas penyerapan yang tinggi ini membuat KM menjadi pilihan utama sebagai bahan untuk mengolah bahan bakar minyak yang mengandung sulfur dalam batas maksimum yang ditetapkan oleh EPA pada tahun 2010. Kinerja desulfurisasi yang tinggi ini diduga berkaitan dengan kelompok fungsional yang ada pada permukaan karbon mesopori KM. Interaksi antara DBT dan agen penyerap lebih disukai jika terdapat kesesuaian sifat kimia antara permukaan agen penyerap dan molekul yang diserap (Nejad et al., 2013). Sifat kimia permukaan karbon ditentukan oleh kelompok fungsional yang ada di dalamnya (Seredicyh et al., 2010). Kesesuaian sifat kimia antara permukaan agen penyerap dan molekul yang diserap dalam penelitian ini dapat dijelaskan dengan data FTIR karbon mesopori KM dan pengamatan terhadap karakter molekul DBT.



Gambar 82 Spektra FTIR karbon mesopori KM

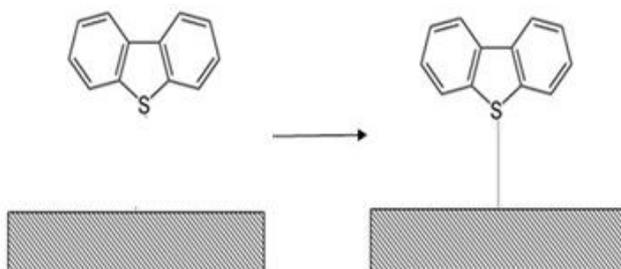
Gambar 82 adalah spektra FTIR sampel karbon mesopori KM yang menunjukkan pita pada bilangan gelombang 354, 749 dan 993 cm^{-1} yang mewakili vibrasi C-H (Pradhan *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2002). Intensitas tinggi pada 1627 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C=C pada ikatan C=C olefin terminal (Pradhan *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2002). Pita 2337 cm^{-1} mewakili vibrasi C=O pada gugus karbonil. Pita 1342 dan 1134 cm^{-1} muncul karena adanya vibrasi gugus -CH₂ atau CH₃ (Pradhan *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2002). Karakter pita karena adanya regangan vibrasi C-O teramati pada kisaran 500-1300 cm^{-1} yang mewakili gugus karboksilat, fenol dan alkohol (Gomez *et al.*, 1999). Pita pada 1134, 1342, 2924 dan 3749 cm^{-1} dapat mewakili vibrasi regangan C-O-H gugus alkoholik fenolik dan karboksilat (Pradhan *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2002). Pita pada 1134, 3425 cm^{-1} mewakili ikatan O-H pada struktur gugus karboksilat (Gomez *et al.*, 1999).

Spektrum serapan FTIR pada sampel karbon mesopori dapat dibagi menjadi beberapa kisaran bilangan gelombang, termasuk anhidrida (380-1300 cm^{-1}), ester (1310-1250 dan 1150-1080 cm^{-1}), lakton (1160-1370 cm^{-1}), alkohol (1280-1050 cm^{-1}), fenol (1220-1000 cm^{-1}), dan eter (1300-1000 cm^{-1}), vibrasi C=C (1680-1620 cm^{-1}), cincin aromatik (1600-1585 cm^{-1}), C=O dari karboksilat (1760-1665 cm^{-1}), karbonil (1600-1590 cm^{-1}), kuinon (1680-1550 cm^{-1}),

gugus lakton (1790-1675 cm^{-1}), dan anhidrida (1880-1740 cm^{-1}). Densitas gugus fungsional pada permukaan karbon, seperti yang disebutkan oleh Han et al. (2014), memainkan peran penting dalam meningkatkan kapasitas penyerapan DBT. Permukaan karbon umumnya memiliki gugus-gugus khas, sebagaimana ditemukan pada pengamatan gugus pada permukaan karbon batubara (Shinn et al., 1984). Ragam gugus fungsi ini, banyak yang mengandung oksigen pada karbon mesopori (KM), memberikan indikasi bahwa interaksi antara DBT dan permukaan karbon terpenuhi.

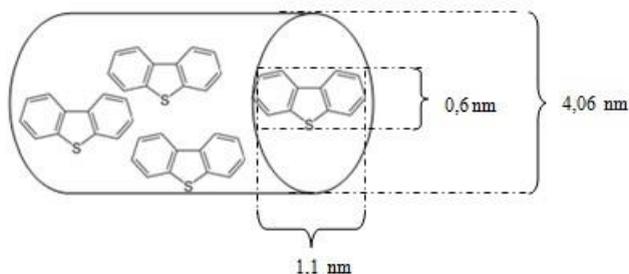
Dari perspektif molekul adsorbat, molekul DBT memiliki tiga cincin aromatik dengan atom sulfur yang menunjukkan afinitas tinggi terhadap gugus penerima elektron (Yang et al., 2007; Sano et al., 2004; Song et al., 2003; Hernández et al., 2003; Khare, 2002). Dua elektron yang tidak berpasangan pada atom sulfur DBT bertindak sebagai donor elektron, sementara gugus karboksilat pada permukaan karbon berperan sebagai penerima elektron dan donor elektron secara bersamaan (Irvine, 1998; Yu et al., 2005). Gugus penerima elektron melengkapi pasangan donor elektron pada atom sulfur yang memiliki dua elektron tidak berpasangan. Interaksi antara gugus karboksilat di permukaan karbon mesopori (KM) dan sulfur dari DBT menghasilkan pembentukan kompleks donor-akseptor elektron.

Menurut Yang (2003), situs adsorpsi paling kuat pada karbon terletak pada situs tepi. Pada model karbon, situs tepi memiliki gugus fungsional oksigen. Wang et al. (2012) mengilustrasikan geometri antara molekul DBT dan karbon dengan mempertimbangkan model situs tepi yang mengandung oksigen, seperti situs kuinon yang sering disebut sebagai situs grafit oksida. Kerangka grafit oksida dalam model yang diajukan oleh Wang et al. (2012) memiliki 11 cincin aromatik pada satu lapisan dengan 2 atom oksigen. Dalam model ini, setiap molekul adsorbat seperti DBT akan terletak dekat dengan bagian tengah grafit oksida.



Gambar 83 Ilustrasi interaksi antara molekul DBT Dengan permukaan karbon

Gambar 83 menggambarkan interaksi antara molekul DBT dan karbon mesopori. Tingginya kapasitas penyerapan dalam penelitian ini diduga terjadi karena adanya grafit oksida, terutama pada gugus karboksilat, fenol, dan lakton, di permukaan karbon. Molekul DBT berinteraksi dengan karbon melalui ikatan π - π (Shi et al., 2015). Interaksi asam-basa pada penyerapan DBT tidak terlalu diunggulkan karena keberadaan gugus fenol dan karboksilat. Menurut penelitian sebelumnya, dalam penyerapan DBT pada permukaan karbon, interaksi polar terjadi ketika terdapat interaksi antara gugus polar pada permukaan karbon dengan adsorbat polar. Oksigen pada permukaan karbon berperan sebagai pusat polaritas yang berinteraksi dengan DBT yang memiliki sifat polar alami dengan momen dipol sebesar 1,363D (Xiao et al., 2012). Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa gugus fungsi yang mengandung oksigen dapat meningkatkan efektivitas proses penyerapan ketika interaksi antara oksigen pada grafit oksida dan atom sulfur pada DBT terjadi dengan kuat. Beberapa penelitian mendukung hal serupa, menunjukkan bahwa keberadaan oksigen di permukaan karbon (grafit oksida) dapat meningkatkan kinerja desulfurisasi (Wang et al., 2009; Ania et al., 2005; Seredych et al., 2005) karena interaksi antara sulfur pada DBT dan gugus asam beroksigen pada karbon (Deliyananni et al., 2009, Seredych et al., 2011).



Gambar 84 Ilustrasi DBT dalam pori karbon mesopori

Gambar 84 mengilustrasikan cara molekul DBT masuk ke dalam pori karbon. Interaksi antara grafit oksida dengan sulfur pada DBT hanya akan efektif jika molekul DBT dapat masuk ke dalam pori karbon. Ukuran DBT sekitar 1,1 nm x 0,6 nm, sedangkan diameter pori karbon (berdasarkan data distribusi ukuran pori BJH) adalah 4,06 nm. Karena diameter pori karbon lebih besar daripada ukuran DBT, molekul DBT memiliki ruang untuk teradsorpsi ke dalam pori. Ini menjelaskan mengapa DBT dapat teradsorpsi ke dalam karbon mesopori dan menghasilkan kapasitas penyerapan yang tinggi. Faktor porositas secara otomatis berperan penting dalam mencapai kinerja desulfurisasi yang tinggi. Tingginya kinerja desulfurisasi dalam penelitian ini diduga disebabkan oleh faktor kedua, yaitu porositas KM. Seperti yang dijelaskan sebelumnya, karbon mesopori memiliki ukuran pori 4,06 nm, luas permukaan tinggi 756 m²/g, volume total pori 0,999 cm³/g, dengan hampir 80% pori berukuran mesopori.

Secara teori, jika densitas molekul DBT adalah 1,25 g/cm³, maka setiap 50 mg karbon dengan volume pori 0,999 cm³/g dapat menampung sekitar 63 mg DBT. Namun, nilai kapasitas penyerapan DBT yang dihasilkan dari eksperimen lebih rendah dari perhitungan teori, kemungkinan disebabkan oleh hambatan geometrik sehingga tidak semua molekul DBT dapat masuk ke dalam pori karbon.

Struktur porositas sampel karbon KM terdiri dari mikropori dan didominasi oleh mesopori. Gao et al. (2015) memberikan ilustrasi tentang posisi mikropori dan mesopori dalam struktur karbon mesopori yang disintesis menggunakan metode hard templating. Pori yang memiliki diameter kurang dari 1 nm (mikropori) memiliki peranan penting dalam meningkatkan kapasitas penyerapan karena ukuran pori yang mendekati ukuran DBT (Alhamed et al., 2009; Wang et al., 2009; Ania et al., 2005; Seredych et al., 2005; Jeon et al., 2009).

Interaksi DBT di mikropori berlangsung kuat melalui gaya dispersi, baik pada mikropori yang berada di luar kerangka karbon maupun di dalamnya. Terutama untuk mikropori di dalam kerangka karbon, proses penyerapan tidak hanya melalui gaya dispersi, tetapi juga melibatkan proses penjebakan molekul DBT dalam pori yang sempit. Pori yang lebih besar dari 2 nm (mesopori) memungkinkan sejumlah besar molekul DBT masuk, meskipun tidak mungkin untuk berinteraksi secara kuat dengan adsorbat melalui gaya dispersi. Mesopori memainkan peran penting dalam meningkatkan kapasitas penyerapan (Sampanthar et al., 2006; Takahashi et al., 2002; Yang et al., 2003). Selain itu, mesopori juga dapat meningkatkan selektivitas ketika gugus fungsi beroksigen ditempatkan di permukaan mesopori (Seredych et al., 2009; Deliyannani et al., 2009; Seredych et al., 2011).

Dari segi dimensi ukuran, molekul DBT memiliki panjang, lebar, dan tinggi (tebal) berturut-turut sekitar 1,1 nm; 0,6 nm; dan 0,4 nm (Mossner et al., 1999). Ukuran molekul DBT yang cukup besar memungkinkannya untuk masuk ke dalam pori yang berukuran besar. Jika material hanya memiliki mikropori, maka molekul DBT tidak akan mampu masuk ke dalam pori-pori kecil, sehingga interaksi akan menghasilkan potensial penyerapan dengan kapasitas penyerapan yang rendah. Oleh karena itu, setidaknya diperlukan material dengan pori berukuran lebih besar dari 2 nm untuk mencapai kapasitas penyerapan yang tinggi. Dalam penelitian ini, ukuran pori pada karbon mesopori (diameter pori 4,06 nm) telah memenuhi syarat tersebut.

Paparan di atas menyimpulkan bahwa kapasitas penyerapan DBT pada karbon mesopori (KM) dipengaruhi oleh faktor kimia permukaan dan faktor porositas karbon. Kedua faktor ini saling mendukung untuk mencapai kinerja desulfurisasi yang tinggi. Mikropori dalam struktur karbon mesopori KM diduga memiliki peran dominan dalam meningkatkan potensial penyerapan melalui interaksi dengan permukaan. Sebaliknya, mesopori lebih berperan dalam meningkatkan kapasitas penyerapan karena pori-pori besar yang tersedia. Kesimpulan ini sesuai dengan pandangan beberapa peneliti yang menyatakan bahwa proses penyerapan komponen organik pada adsorben dijelaskan sebagai proses kompleks yang efektif terjadi jika didukung oleh faktor fisik tinggi (porositas) dan adanya interaksi kimia yang mendukung (Hernández et al., 2004; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006; Zhou et al., 2006; Jiang et al., 2003).

Desulfurisasi adsorptif lebih efisien dan diutamakan karena memiliki dampak positif terhadap lingkungan. Metode ini tidak memerlukan gas hidrogen dan membutuhkan sedikit energi karena tidak melibatkan pemanasan seperti pada katalisis. Keberhasilan desulfurisasi adsorptif juga bergantung pada kemampuan material adsorben untuk dapat digunakan kembali atau memiliki performa regenerasi yang tinggi. Dalam penelitian ini, karbon mesopori KM yang telah digunakan dalam proses adsorpsi DBT mampu diregenerasi melalui metode pencucian dan pemanasan. Penghitungan efisiensi regenerasi menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Efisiensi Regenerasi (\%)} = \frac{k_a}{k_r} 100\% \quad (22)$$

Simbol k_a adalah kapasitas adsorpsi karbon setelah diregenerasi dan k_r adalah kapasitas adsorpsi karbon sebelum regenerasi. Metode regenerasi dengan pencucian pada penelitian ini merujuk apa yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya (Cal *et al.*, 2000; Widodo *et al.*, 2015; Shah *et al.*, 2014) sedangkan metode pemanasan merujuk penelitian yang dilakukan Nejad *et al.*, (2013). Penelitian ini menggunakan metode pelarutan menggunakan alkohol. Proses pelarutan DBT dari KM menggunakan alkohol dilakukan selama 24 jam disertai pengadukan 250 rpm.

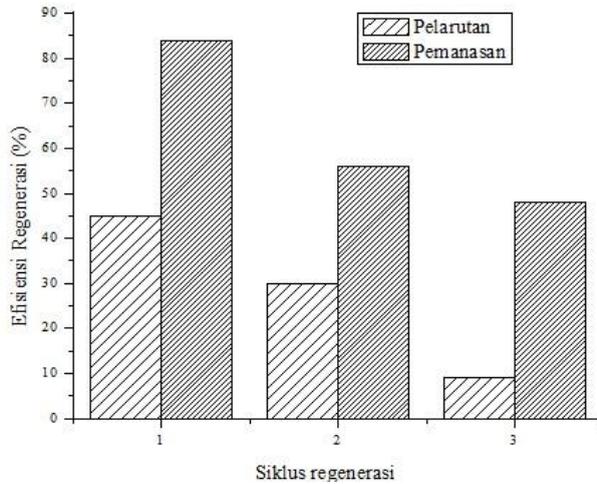
Gambar 75 menampilkan histogram hasil dari tiga kali siklus regenerasi. Hasil ini mengindikasikan bahwa kapasitas penyerapan setelah regenerasi secara berurutan adalah 45%, 30%, dan 9%. Terjadi penurunan kapasitas penyerapan sebesar 65% pada siklus pertama regenerasi. Kemungkinan hal ini terjadi akibat dua faktor.

Pertama, beberapa molekul DBT mungkin tidak terlepas sepenuhnya dari permukaan karbon mesopori karena rendahnya afinitas molekul DBT terhadap alkohol. Akibatnya, banyak molekul

DBT yang masih tertinggal di permukaan karbon. Hal ini secara langsung mengurangi luas permukaan, diameter pori, dan volume total pori, yang pada gilirannya mengakibatkan penurunan kapasitas penyerapan.

Kedua, terdapat sifat reversibel pada adsorpsi DBT pada permukaan karbon. Molekul DBT dalam larutan memiliki mobilitas yang tinggi, memungkinkan perpindahan molekul DBT dari permukaan karbon ke dalam larutan, dan sebaliknya. Fenomena ini sedikit berlawanan dengan model kinetika adsorpsi DBT pada karbon mesopori yang mendekati model Ho dan McKay yang bersifat ireversibel. Hal ini mungkin disebabkan oleh fakta bahwa selama proses penyerapan, sebagian besar molekul DBT terperangkap di dalam celah-celah karbon mesopori, menghalangi sebagian molekul DBT untuk bergerak bebas di larutan.

Selain itu, interaksi antara molekul DBT di dalam celah-celah karbon mesopori juga dapat mengurangi mobilitas molekul tersebut, mencegahnya keluar dari celah-celah tersebut. Ini diperkuat oleh sifat ikatan fisik antara DBT dan karbon serta pelarut yang mudah terputus akibat gangguan kecil (Nejad et al., 2013). Beberapa molekul DBT yang telah terlepas atau terlarut dalam pelarut mungkin akan kembali menempel pada permukaan karbon mesopori selama proses regenerasi, terutama jika ada pengadukan yang berkepanjangan. Hal ini dapat menyebabkan penyumbatan pori dan berdampak pada penurunan kinerja penyerapan karbon mesopori setelah beberapa kali penggunaan.



Jumlah siklus regenerasi (x)

Gambar 75 Histogram performa regenerasi karbon mesopori KM setelah digunakan dalam adsorpsi DBT.

Pada penelitian ini, dilakukan juga regenerasi menggunakan metode pemanasan. Proses regenerasi dengan pemanasan dilakukan pada suhu 300°C selama 3 jam dengan aliran nitrogen. Histogram regenerasi karbon mesopori KM (Gambar 75) yang menggunakan metode pemanasan menunjukkan bahwa kapasitas penyerapan dalam tiga siklus berturut-turut adalah 84%, 56%, dan 48%. Terjadi penurunan kapasitas penyerapan pada siklus awal sebesar 16%. Penurunan ini kemungkinan disebabkan oleh dua faktor.

Pertama, adanya sisa molekul DBT yang tertinggal dan menutupi pori-pori. Proses pemanasan memungkinkan sebagian besar molekul organik yang menempel pada permukaan karbon terdekomposisi dan keluar bersama gas nitrogen selama pemanasan. Namun, ada kemungkinan bahwa residu masih tersisa terutama jika pemanasan dilakukan pada suhu yang tidak cukup tinggi. Penelitian oleh Malaika dan Koxlowski (2011) melaporkan bahwa molekul organik yang diuraikan pada suhu tinggi dapat menghasilkan residu dalam bentuk kokas. Adanya kokas setelah pemanasan kemungkinan akan menyumbat mikropori dan mesopori pada karbon mesopori KM, mengurangi luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori karbon, yang pada akhirnya menurunkan kapasitas penyerapan.

Kemungkinan kedua adalah bahwa molekul DBT yang menempel pada permukaan karbon KM akan terurai selama pirolisis. Molekul DBT yang telah teradsorpsi di dalam pori-pori kemudian akan terdeposisi dalam jumlah besar, yang dapat menyebabkan perubahan pada struktur pori karbon. Hal ini serupa dengan penjelasan oleh Joo et al. (2001) yang menyatakan bahwa masuknya molekul organik ke dalam material mesopori dapat menyebabkan perubahan struktur pori. Selama proses dekomposisi DBT selama regenerasi dengan pemanasan, perubahan struktur pori karbon dapat terjadi akibat regangan dan penyusutan kerangka karbon. Selain itu, ada kemungkinan bahwa sebagian karbon mikropori teroksidasi selama pemanasan jika reaktor pirolisis tidak kedap udara. Baik perubahan struktur pori maupun oksidasi, keduanya dapat merusak struktur pori karbon dan akhirnya menurunkan performa regenerasi.

Secara keseluruhan, hasil regenerasi karbon mesopori KM dengan metode pemanasan pada penelitian ini (efisiensi regenerasi 84%) sedikit lebih rendah daripada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Nejad et al. (2013) (efisiensi regenerasi 87%). Meskipun begitu, hasil ini masih menunjukkan efektivitas metode pemanasan dalam proses regenerasi karbon mesopori.

Dari kedua metode regenerasi yang diuji dalam penelitian ini, metode pemanasan memiliki performa regenerasi yang lebih baik daripada metode pelarutan. Meskipun metode pelarutan memiliki keunggulan dalam penghematan energi, kemampuannya untuk melarutkan DBT terbatas. Di sisi lain, metode pemanasan memiliki kelebihan dalam menguraikan molekul DBT secara efektif, meskipun memerlukan energi yang lebih tinggi dan memiliki risiko oksidasi karbon jika tidak ada pengendalian udara dalam reaktor pirolisis.

Ekstraksi gelatin dari tulang sapi sebagai prekursor karbon menunjukkan bahwa faktor temperatur, konsentrasi asam, dan waktu ekstraksi memiliki pengaruh terhadap sifat fisik dan kimia gelatin. Setelah karakterisasi, gelatin yang dihasilkan pada kondisi optimum memiliki berat molekul antara 90-110 kDa, kandungan karbon sekitar 48%, kandungan nitrogen sekitar 15%, dan struktur mikro yang mirip dengan helaian. Berdasarkan sifat fisik-kimia ini, dapat disimpulkan bahwa gelatin memenuhi syarat sebagai prekursor karbon.

Gelatin yang dihasilkan dari ekstraksi kemudian digunakan dalam sintesis karbon mesopori menggunakan metode cetakan padat. Selama proses sintesis, interaksi antara gugus amina pada gelatin dengan silika sebagai cetakan teramati memiliki dampak terhadap porositas dan stabilitas termal karbon mesopori yang dihasilkan. Hasil sintesis menunjukkan bahwa faktor-faktor seperti jumlah gelatin, jumlah asam, metode impregnasi, dan kondisi pencucian silika memengaruhi parameter tekstural dan morfologi karbon mesopori. Pada kondisi optimum, karbon mesopori memiliki luas permukaan spesifik sekitar 756 m²/g, total volume pori sekitar 0,999 cm³/g, rasio mesopori sekitar 81%, diameter pori rata-rata sekitar 5,2 nm, dan distribusi ukuran pori sekitar 4,06 nm. Dari hasil karakterisasi ini, dapat disimpulkan bahwa sintesis karbon mesopori dengan struktur teratur telah berhasil dilakukan, dengan bentuk geometri yang menyerupai susunan tabung heksagonal.

Karbon mesopori yang dihasilkan selanjutnya digunakan dalam proses adsorpsi DBT. Dari hasil adsorpsi, dapat disimpulkan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum DBT oleh karbon mesopori adalah sekitar 66,7 mg/g, dan kinetika adsorpsi mengikuti persamaan laju orde dua semu. Proses adsorpsi ini berlangsung secara spontan. Hasil regenerasi menunjukkan bahwa metode pemanasan lebih efektif

daripada metode pelarutan dalam proses regenerasi karbon mesopori. Kapasitas adsorpsi setelah tiga siklus regenerasi dengan metode pemanasan berturut-turut adalah sekitar 84%, 56%, dan 48%.

Secara keseluruhan, penelitian ini menyimpulkan bahwa gelatin dapat digunakan sebagai prekursor karbon dengan mengendalikan berat molekul gelatin selama proses ekstraksi. Interaksi antara gugus amina dalam gelatin dengan silika sebagai cetakan membantu dalam sintesis kerangka karbon mesopori dengan struktur teratur. Karbon mesopori dengan spesifikasi tertentu dapat dihasilkan dengan mengatur kondisi sintesis secara tepat. Faktor porositas dan kimia permukaan juga memainkan peran penting dalam mendapatkan kinerja adsorpsi yang baik terhadap DBT. Seluruh rangkaian proses dalam penelitian ini menyimpulkan bahwa sintesis karbon mesopori dengan keteraturan tinggi telah berhasil menggunakan gelatin sebagai prekursor karbon, dan material ini menunjukkan performa aplikasi yang baik dalam proses adsorpsi DBT.

Daftar Pustaka

- Abe, Y., dan Krimm, S., 1972, Normal vibrations of crystalline polyglycine I. *Biopolymers*, 11, 1817–1839.
- Ahmad, M, dan Benjakul, S., 2011, Characteristics of gelatin from the skin of unicorn leatherjacket *Aluterus monoceros*, as influenced by acid pretreatment and extraction time, *Food Hydrocolloids*, 25, 3, 381–388.
- Ahmaruzzaman, M, 2010, A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327–363.
- Aigueperse, J., Zhang, X., dan Hu, S., 2005, Fluorine Compounds, Inorganic, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim,
- Alleavitch, J, dan Turner, W,A., 1989, *Gelatin, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol, A, 12, Chapter 1, 310, VCH Publishers, Weinheim.
- Anbia, M., dan Parvin, Z., 2011, Desulfurization of fuels by means of a nanoporous carbon adsorbent, *Chem. Eng. Res. Design*, 896, 641–647.
- Andreuccetti, C., Carvalho, R. a., dan Grosso, C. R. F., 2009, Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. *Food. Res. Int.*, 428, 1113–1121.
- Ania, C.O. Badosz, T.J., An, T., 2005, Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene, *Langmuir*, 21 7752–7759.
- Anonim , 2012, *Gelatin Handbook*, Gelatin Manufacturers Institute of America, Inc., New York, www.GMIA.com [diakses 15 oktober 2013]
- Anonim, 2010, EPA-Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Fuel Sulfur Control Requirements, Regulatory Announcement, EPA420F-00-057, December 2000.
- Anonim, 2012, *Standard Methods for the Sampling and Testing of Gelatins*, Gelatin Manufacturers Institute of America, Inc., New York, NY.

- Aoki, H., Taguchi, T., Saito, H., Kobayashi, H., Kataoka, K., dan Tanaka, J., 2004, Rheological evaluation of gelatin gels prepared with a citric acid derivative as a novel cross-linker. *Mat. Sci. Eng., C*, 246-8, 787-790.
- Arnesen, J. A., dan Gildberg, A., 2007, Extraction and characterisation of gelatine from Atlantic salmon *Salmo salar*, skin, *Biores. Tech.*, 98, 53-5.
- Asgari, G., Seid, A., Bagher, S., dan Ramavandi, B., 2013, Investigation on the pyrolysis of cow bone as a catalyst for ozone aqueous decomposition : Kinetic approach. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 99, 149-154.
- Asghar, A., dan Henrickson, R. L., 1982, Chemical, biochemical, functional, and nutritional characteristics of collagen food system, *Adv. Food. Res*, 28,1, 232-372.
- Ayotte, P; Hébert, M; Marchand, P., 2005, "Why is hydrofluoric acid a weak acid?". *J. Chem. Phys.* 123 18: 184501.
- Bai, S., Urabe, S., Okaue, Y., & Yokoyama, T., 2009, Acceleration effect of sulfate ion on the dissolution of amorphous silica. *Journal of colloid and interface science*, 331(2), 551-4.
- Barata-Rodrigues P.M., Mays, T.J., Moggridge, G.D., 2003, Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*, 41:2231-46.
- Beck, J.C., Vartuli, J.S., Roth, W.J. Loenowicz, M.E., C,T, Kresge, K,D, Schmitt, C,T., 1992, A New Family of Mesoporous Molecular sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2,10834-1094.
- Berreta, M., 2009, *Nanostructured mesoporous material obtained by template synthesis and controlled shape replica*, University of Milano, Biocca Department of Material Science, Ph,D Thesis, pp 23-56
- Bo, K., Einicke, W., Klepel, O., 2005, Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose- the way from the silica pore filling to the carbon material. *Carbon*, 43,1918-1925.
- Boehm, H,-P., 1994, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks, *Polymer*, 53, 4595-4603.
- Boral, S., Gupta, A. N., dan Bohidar, H. B., 2006, Swelling and deswelling kinetics of gelatin hydrogels in ethanol-water marginal solvent. *Int. J. Bio. Macromol.*, 394-5, 240-9.

- Brodsky, B., Werkmeister, J. A., & Ramshaw, J. A. M., 2005, *Collagens and Gelatins* (III., pp. 119–128). Elsevier.
- Bu, J., Loh, G., Gwie, C., Gunawan, Dewiyanti, S., Tasrif, Michael, B. A., 2011, Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chem. Eng. J.*, 1661, 3, 207–217.
- Bulteel D, Garcia-Diaz E, Vernet C, Zanni H, 2002, Alkali-silica reaction: a method to quantify the reaction degree. *Cem. Concrete. Res.*, 32, 199–206.
- Cal, M. P., Strickler, B. W., Lizzio, A. A., dan Gangwal, S. K., 2000, High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon II . Effects of gas temperature , gas pressure and sorbent regeneration, *Carbon*, 38, 1767–1774.
- Cao, L., Strickler, B., Kruk, M., 2010, Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander. *Colloid. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 3571-3, 91–96.
- Carey, J, and Hanley, V., 1990, *Protein Structure*, Biophysical Society On-line Textbook, 609, 5, 23–33.
- Casoli, A., Isca, C., De Iasio, S., Botti, L., Iannuccelli, S., Residori, L., Ruggiero, D., 2014, Analytical evaluation, by GC/MS, of gelatine removal from ancient papers induced by wet cleaning: A comparison between immersion treatment and application of rigid Gellan gum gel. *Micro.Chem. J.*, 117, 61–67.
- Cataldo F., 2007, On the action of ozone on gelatin, *Int. J. Biol. Macromol.* 41, 210–216.
- Chaplin, M, 2006, Gelatin, Water structure and behavior, <http://w/lbsu.ac.uk> [Diakses 15 Oktober 2013].
- Cho, S.-H., Jahncke, M. L., Chin, K.-B., dan Eun, J.-B., 2006, The effect of processing conditions on the properties of gelatin from skate Raja Kenojei skins. *Food Hydrocolloids*, 206, 810–816.
- Chys, P., Gielens, C., Filip, M., 2011, FTIR 2D correlation spectroscopy of $\alpha 1$ and $\alpha 2$ fractions of an alkali-pretreated gelatin.pdf. *BBA - Proteins and Proteomics*, 1814, 318–325.

- Clarke, M.A., Edye, L.A., Eggleston, G., 1997, Sucrose decomposition in aqueous solution, and losses in sugar manufacture and refining. *Ad. Carbohyd. Chem. Biochem.*, 52, 441–70.
- Coradin, T., Bah, S., Livage, J., 2004, Gelatine/silicate interactions : from nanoparticles to composite gels, *Polymer*, 35, 8, 53–58
- Corma, A., 1997, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, 976, 2373–2420
- Croome, R.J., Clegg, E.G., 1965, *Photographic gelatin*. The Focal Press, New York.
- Dai, S., Sheng, Wang, X., Xing, W., 2012, *Patent mesoporous carbon Material*, 12–51, US 8,114,510 B2
- Dai, W. Y.P. Zhou, S.N. Li, W. Li, W. Su, Y. Sun, L. Zhou, 2006, Thiophene capture with complex adsorbent SBA-15/Cu I, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 7892–7896
- Darmstadt, H, and Ryoo, R., 2008, *Adsorption by Carbons*, 2nd edn, Academic Press., 455–477.
- Darmstadt, H. and Ryoo, R., 2002, Surface chemistry of ordered mesoporous carbons, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 40, 2673–2683.
- Darmstadt, H., Roy, C., Kaliaguine, S., Kim, T., dan Ryoo, R., 2003, Surface and pore structures of CMK-5 ordered mesoporous carbons studied by nitrogen adsorption and surface spectroscopic methods, *Carbon*, 335– 338.
- Deng, S., Chu, W., Xu, H., Shi, L., dan Huang, L., 2008, Effects of impregnation sequence on the microstructure and performances of Cu-Co based catalysts for the synthesis of higher alcohols. *J. Nat. Gas Chem.*, 17(4), 369–373
- Despetis, F., Bengourna, N., Lartigue, B., Spagnol, S., dan Olivi-tran, N, 2012, Three-dimensional reconstruction of aerogels from TEM images. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3589, 1180–1184.
- Djabourov, M., Lechaire, J., dan Gaill, F., 1993, Structure and rheology of gelatin and collagen gels. *Biorheology*, 30, 191–205
- Do, D. D., Nguyen, C., dan Do, H. D., 2001, Characterization of micromesoporous carbon media, *Carbon*, 188, 51–71.
- Eid, M., Abdel-Ghaffar, M. dan Dessouki, M, 2009, Effect of maleic acid content on the thermal stability, swelling behaviour and network structure of gelatin-based hydrogels prepared by gamma irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2671, 91–98.

- El-Bassyouni, G. T., Guirguis, O. W., dan Abdel-Fattah, W. I., 2013, Morphological and macrostructural studies of dog cranial bone demineralized with different acids. *Current Applied Physics*, 135, 864– 874.
- Enterría, M, Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J,M,D., 2013, Onepot endo/exotemplating of hierarchical micro-mesoporous carbons, *Carbon*, 54, 365–377.
- Enterría, M., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, a., dan Tascón, J. M. D. , 2012, Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA15 carbon replicas. *Micropor. Mesopor. Mat.*,151, 390–396.
- Ettelaie, R., Dickinson, E., Du, Z., dan Murray, B. S., 2003, Disproportionation of clustered protein-stabilized bubbles at planar air – water interfaces, *263 Biomaterials* , 47–58.
- Fertani-Gmati, M., Brahim, K., Khattech, I., dan Jemal, M., 2014, Thermochemistry and kinetics of silica dissolution in NaOH solutions: Effect of the alkali concentration. *Thermochimica Acta*, 594, 58–67.
- Finch, C.A., and Jobling, A., 1977, *The Science and Technology of Gelatin*, 3eds, 258-260, Academic Press, London.
- Fischer, G., Cao, X., Cox, N., & Francis, M., 2005, The FTIR spectra of glycine and glycyglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices. *J. Chem. Phys.*, 313, 39–49.
- Friess, W., dan Lee, G, 1996, Basic thermoanalytical studies of insoluble collagen matrices. *Biomat.*, 17, 2289–2294.
- Friischl, F., Marr, R., Universittit, T., dan Nussbaumer, M., 1991, Degreasing of Protein-Hydrolysate by SC-CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 4, 250–253
- Fuertes AB, Nevskaia D., 2003, Template synthesis of mesoporous carbons from mesostructured silica by vapor deposition polymerisation. *J. Mater Chem*;13:1843–6.
- Fuertes, A.B., Nevskaia D.M.,Latia, E.R., 2003, Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Micropor. Mesopor. Mat.*,62:177–90.
- Gangwal, S,K., 2011, *Desulfurization for Fuel Cells*, Elsevier, Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4,10011-2>.
- Gao, X. X., Cyr, M., Multon, S., dan Sellier, 2013, A comparison of methods for chemical assessment of reactive silica in concrete

- aggregates by selective dissolution. *Cement and Concrete Composites*, 37, 82–94.
- Garcia, T. R., Murillo, D. Cazorla-Amoros, A.M. Mastral, A. Linares-Solano, 2004, Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene, *Carbon* 42 1683.
- Ge, J., Shi, J., Chen, L., 2008, Gelatin-based carbon microspheres with a foamlike core / solid shell structure. *Carbon*, 474, 1192–1195.
- Giménez, B., Gómez-Guillén, M. C., dan Montero, P, 2005, The role of salt washing of fish skins in chemical and rheological properties of gelatin extracted. *Food Hydrocolloids*, 196, 951–957.
- Giménez, B., Turnay, J., Lizarbe, M. A., Montero, P., dan Gómez-Guillén, M. C., 2005, Use of lactic acid for extraction of fish skin gelatin, *Food Hydrocolloids*, 196, 941-950.
- Gómez, G.M.C., Giménez, B., López-Caballero, M.E., Montero, M.P., 2011, Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review, *Food Hydrocolloids*, 258, 8 ,1813–1827.
- Gomez, S, V, Selestina, G., and Vanja., Piriz-Almeida F, Duran-Valle C., Pastor, 2003, Collagen vs Gelatine-Based Biomaterials and Their Biocompatibility: Review and Perspectives, *Biomaterials Applications for Nanomedicine* 86 4, 211–263.
- Gomez-Serrano V, Piriz-Almeida F, Duran-Valle C, Pastor- Villegas J. , 1999, Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, *Carbon* ,37:1517–28.
- Gordon, P. W., Brooker, A. D. M., Chew, Y. M. J., Wilson, D. I., dan York, D. W., 2010, Studies into the swelling of gelatine films using a scanning fluid dynamic gauge. *Food. Bio. Process.*, 884, 357–364.
- Gorgieva, S, and Kokol, V., 2011, Collagen- vs, Gelatine-Based Biomaterials and Their Biocompatibility: Review and Perspectives, In R, Pignatello, ed, *Biomaterials Applications for Nanomedicine*, In Tech, 17–52
- Govindasamy, C., Won-jin, S., dan Ahn, W., 2009, Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO 2 adsorption, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 545–551.
- Greenwood, Norman N., Earnshaw, Alan, 1984, *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press. p. 921. ISBN 0-08-022057-6.

- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., 1982, *Adsorption, Surface Area, and Porosity* (2nd edn.). Academic Press.
- Guilminot, E., Lemoine, G., Pelé, C., Poisson, L., Surbled, M., Louvet, I., Mevellec, J.-Y., 2014. Re-treatment of whale bones – How to extract degraded fats from weakened bones?, *Journal of Cultural Heritage*, 152, 128–135.
- Guo, R., Guo, J., Yu, F., dan Dianchen, D., 2013, Microporous and Mesoporous Materials Synthesis and surface functional group modifications of ordered mesoporous carbons for resorcinol removal. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 175, 141–146.
- Hampsey, J. E., Hu, Q., Wu, Z., Rice, L., Pang, J., dan Lu, Y., 2005, Templating synthesis of ordered mesoporous carbon particles, *Carbon*, 43, 2977–2982.
- Hashim, D. M., Man, Y. B. C., Norakasha, R., Shuhaimi, M., Salmah, Y., & Syahariza, Z. A., 2010, Potential use of Fourier transform infrared spectroscopy for differentiation of bovine and porcine gelatins. *Food Chemistry*, 118, 3, 856–860.
- Han S, Lee KT, Oh SM, Hyeon T., 2003, The effect of silica template structure on the pore structure of mesoporous carbons. *Carbon*;41:1049–56.
- Han, E., Wishart, Y., Zheng, A., 2014, Comparison of three methods to regenerate activated carbon saturated by diesel fuels, *Can. J. Chem. Eng.* 92, 884–891
- Han, X., Lin, H., dan Zheng, Y., 2014, Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds. *Chem. Eng. J.*, 243, 315–325.
- Harris, D. C., 2010, *Quantitative Chemical Analysis* 8th international ed.. New York: W. H. Freeman. pp. AP14. ISBN 1429263091.
- Haug, I.J., Draget, K.I., Smidsrod, O., 2004, Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. *Food Hydrocolloid*. 18, 203–213.
- He, S., Yin, T., Zhen, J., & Xu, X., 2015, Food Hydrocolloids Cross-linking of gelatin by chlorine dioxide steam. *Food hydrocolloids*, 45, 63–71.
- Hensen, E, J.M., 2000, *Hydrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfides door*, Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift, ISBN 90-386-2871-4.

- Hernández-Maldonado A.J., and Yang R.T., 2003, Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via complexation with Cu I-Y Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 3103–3110.
- Hernandez-Maldonado A.J., Yang, R.T., 2004, New sorbents for desulfurization of diesel fuels via complexation, *Carbon*, 50 791–801.
- Ho, Y.-S., 2004, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Akadémiai Kiadó, Budapest and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Scientometrics*, 591, 171–177.
- Hodgkins, A. E., Sen, R. P., dan Anderson, T., 2004, HRTEM Imaging Of Mesoporous Phase Transition From Hexagonal P6mm To Cubic La3d Symmetry. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 400–407. Holzer, D., 1996, *Gelatin production*. US patent: 5,484,888.
- Horikawa, T., Do, D. D., dan Nicholson, D., 2011, Capillary condensation of adsorbates in porous materials Amount adsorbed, *Carbon*, 169, 40–58.
- Hsieh, C.T. Yang, H.S. Teng, T., 2000, Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, *Carbon* 38 863–869
- Hsu, C.H., Lin, H.P., Tang, C.Y, Lin C.Y., 2007, Synthesis of mesoporous silica and mesoporous carbon using gelatin as organic template, *Mesostructured Materials* 32, 6, 385–388.
- Hu, Z. M.P. Srinivasan, Y. Ni, 2000, Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon, *Adv. Mater.* 12 62–65.
- Huang, L., Kruk, M., Hou, Y., 2012, Journal of Colloid and Interface Science Synthesis of ultra-large-pore FDU-12 silica using ethylbenzene as micelle expander, *Journal of Colloid And Interface Science*, 3651,6, 137–142.
- Hudec, P., Smieskova, A., Zidek, A., Schneider, B., S., 2002, Determination of Microporous Structure of Zeolites by t-Plot Method - State-of-the-Art. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 23, 1587–1594.
- Huo, Q., 2011, Porous Materials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* pp. 339– 373.
- Ignat, M, Van Oers, C.J., Vernimmen, J., Mertens, M., S, Potgieter-Vermaak, V., Meynen, E, Popovici P, Cool., 2010, Textural property tuning of ordered mesoporous carbon obtained by

- glycerol conversion using SBA-15 silica as template, *Carbon*, 48,2, 1609–1618.
- Irvine, R.L., 1998, *Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstock*, US patent 5730860
- Jackson, M., Choo, L., Watson, P. H., Halliday, W. C., dan Mantsch, H. H., 1995, Beware of connective tissue proteins: Assignment and implications of collagen absorptions in infrared spectra of human tissues. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1270, 1–6.
- Jamilah, B., dan Harvinder, K. G., 2002, Properties of gelatins from skins of fishblack tilapia *Oreochromis mossambicus* and red tilapia *Oreochromis nilotica*. *Food Chemistry*, 77, 81–84.
- Jaroniec, M., 2005, Synthesis and adsorption properties of FDU-1 silica with carbon deposited in mesopores, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 21, 489–496.
- Jiang, Z.X. Y. Liu, X.P. Sun, F.P. Tian, F.X. Sun, C.H. Liang, W.S. You, C.R. Han, C. Li., 2003, Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and dibenzothiophene from fuel oils, *Langmuir* 19 731–736.
- Jiménez, V., Sánchez, P., Luís, J., Romero, A., 2010, Effect of the nature the carbon precursor on the physico-chemical characteristics of the resulting activated carbon materials. *Mat. Chem. Phys.*, 124, 223–233.
- Johansson, E. M., Córdoba, J. M., dan Odén, M., 2009, Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores. *Materials Letters*, 6324–25, 2129–2131.
- Joo, S.H., Jun, S., Ryoo, R., 2001, Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1, *Micro.and Meso. Mat.*, 44–45, 153–158.
- Joo, S.H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., 2002, Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates. *J.Phys. Chem B* .106:4640–6.
- Jun, S., Joo, S.H., Ryoo, R., 2000, Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, *J. Am. Chern. Soc.*, 122, 10712–13.

- Jun, S., Joo, S.H., Ryoo, R., 2000, Synthesis of ordered mesoporous carbon by hard template synthesis and controlled shape replica, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 44-45, 4, 153-158.
- Jun, S., Joo, S.H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., 2002, Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000;122:10712-3.
- Kamegawa, K., Masaya, K., Keiko, N., Hiroshi, Y., Yoshio, A., Hisayoshi, Y., 2005, Production of micro- and mesoporous carbons by pyrolysis of the lithium salts of aromatic acids, *Micro.and Meso. Mat.*, 872, 118-123.
- Kaneda M.T., Tsubakiyama, A., Carlsson, Y., Sakamoto, T., Ohsuna, O., Terasaki, S. H. Joo and Ryoo, R., 2002, New Family of Ordered carbon prepared with partially disordered MCM-48 silica, *J. Phys. Chem., B*, 106 2002, 1256-1266.
- Kang, S., Jian-chun, J., Dan-dan, C., 2011. Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from *Camellia oleifera* shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification. *Biomass and Bioenergy*, 358, 3643-3647.
- Khare, G.P. *Desulfurization and novel sorbents*, US patent 6346190 2002.
- Khiari, Z, Khiari, Z., Rico, D., Martin, D., Ana, B., Catherine, B.R., 2013, Comparison between gelatines extracted from mackerel and blue whiting bones after different pre-treatments, *Food Chemistry*, 41 , 207-228.
- Khodakov, A. Y., Zholobenko, V. L., Bechara, R., dan Durand, D., 2005, Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials, *Micro.and Meso. Mat.*, 79, 29-39.
- Kim, J.H. X.L. Ma, A.N. Zhou, Song, C., 2006, Ultra-deep desulfurization and denitro- generation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism, *Catal. Today* 111 74-83.
- Kim, S.S., Pinnavaia T.J., Han, C.D., 2001, A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves. *Chem. Commun.*, 23:2418-9.
- Kim, X, Ma, A, Zhou, C., 2007, Synthesis of activated carbon and its application for adsorption of dibenzothiophene, *Fuel Processing Technology*, 106, 376-384.

- Kirk, F., and Othmer, D. F., 1995, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ed., John Willey and Sons, Inc., New York.
- Kittiphattanabawon, P., Benjakul, S., Visessanguan, W., Nagai, T., Tanaka, M., 2005, Characterisation of acid-soluble collagen from skin and bone of bigeye snapper *Priacanthus tayenus*, *Food Chemistry*, 89, 363–372.
- Kleitz F., S. H, Choi and R, Ryoo, 2003, Mesoporous Molecular carbon from KIT as silica template, *Chem. Commun*, 2136-2143.
- Klepko, V. V, dan Yu.B.M., 1995, Kinetic and equilibrium swelling of gelatine gel. *Polymer*, 36, 5057–5059.
- Klimova, T., Esquivel, A., Reyes, J., Rubio, M., dan Bokhimi, X., 2006, Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials, *Micro.and Meso. Mat.*, 93, 331–343.
- Kluson, P., dan Scaife, S. J., 2001, Pore Size Distribution Analysis of Structure Different Microporous Carbons – Theoretical Evaluation Based on Density Functional Theory and Nitrogen and Argon Experimental Adsorption Isotherms at 77 K, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 15(3), 117– 125.
- Koli, J.M., Subrata, B., Binay B.N., Surendra, B.P., Ashif U.P., Venkateshwarlu, G., 2012, Functional characteristics of gelatin extracted from skin and bone of Tiger-toothed croaker *Otolithes ruber*, and Pink perch *Nemipterus japonicus*, *Food and Bioproducts Processing*, 90, 555–562.
- Kołodziejska, I., Skierka, E., Sadowska, M., Kołodziejski, W., dan Niecikowska, C., 2008, Effect of extracting time and temperature on yield of gelatin from different fish offal. *Food Chemistry*, 107, 700–706.
- Kresge, C. T., Vartuli, J. C., Roth, W. J., dan Leonowicz, M. E., 2004, The Discovery of ExxonMobil 's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 148, 53–63.
- Kresge, J.S., Beck, J.C., Vartuli, W.J., Roth, M.E., Leonowicz, C.T., Kresge, K.D., Schmitt, C.T.W., Chu, D.H., Olson, E.W., Sheppard, S.B., McCullen, J.B., Higgins, J.L., Schlenker., 1992, Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature*, 359, 710-712.

- Kruk, M., Jun, S.H., Joo, R., Ryoo, R., M, Jaroniec, Z, Liu, T, Ohsuna, O, Terasaki., 2003a, Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-3, *Micro.and Meso. Mat.*, 4-15, 145–151.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R., and Joo, S.H., 2000, Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates, *J.Phys. Chem., B*, 104, 7960-8.
- Kruk, M.,Jaroniec, M., Kim, T,W., and Ryoo, R., 2003b, Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanpipes, *Chem.Mater.* 15, 2815-23.
- Kumagai, H., Ishizawa, Y., Toida., 2008, Synthesis of activated carbon and its application for adsorption of dibenzothiophene, *Fuel Processing Technology*, 106, ,376–384.
- Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S., and Tomita, A., 1997, Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite, *Chem, Mater*, 9,609-615.
- Lagant, P., Vergoten, G., Loucheux-Lefebvre, M. H., & Fleury, G., 1983, Ramanspectra and normal vibrations of dipeptides I. Glycylglycine. *Biopolymers*, 22,1267-1273.
- Ladavos, A. K., Katsoulidis, A. P., Iosifidis, A., Triantafyllidis, K. S., Pinnavaia, T. J., dan Pomonis, P. J., 2012, The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Micro.and Meso. Mat.*, 151, 126–133.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handlingar Band*, 24, 1-39.
- Lander, S. L., Brits, D., dan Hosie, M., 2014, The effects of freezing, boiling and degreasing on the microstructure of bone. *Homo : internationale Zeitschrift für die vergleichende Forschung am Menschen*, 652, 131–42.
- Lebeau, B., Parmentier, J., Soulard, M., Fowler, C., Zana, R., Vix-Guterl, C., dan Patarin, J., 2005, Organized mesoporous solids: mechanism of formation and use as host materials to prepare carbon and oxide replicas. *Comptes Rendus Chimie*, 8(3-4), 597–607
- Lee, J., Kim, J., Hyeon, T., 2003, A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon. *Chem. Commun* 10:1138–9.
- Lee, S. G., Fourcade, J., Latta, R., dan Solomon, A. A., 2008, Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving

- thermal conductivity of SiCp / SiC - PIP matrix fabrication, *Carbon*, 83, 713– 719.
- Lelieveld, H.L.M., Mostert, M.A., Holah, J., White, B., 2003, *Hygiene in Food Processing*, first ed. Woodhead Publishing, UK, p. 239.
- Li, K., Jiangtian, Y., Guo, I., Limin, T., Shi, J., 2010, Stepwise in situ synthesis and characterization of metallophthalocyanines at mesoporous matrix SBA-15 composites, *Phys. Chem. Chem. Phys. : PCCP*, 1219, 5109– 14.
- Li, Q., Qi, Y., dan Gao, C., 2015, Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry. *Journal of Cleaner Production*, 86, 424–431.
- Li, R., Bauerle, P., Schmelzer, M., dan Roth, S., 1993, Two-dimensional arrangement of thiophene: highly ordered structures prepared by the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films*, 229, 255–259.
- Liang, F.Y., Lu, M. Eileen Birch, T.C., Keener, Z.F., 2006, Liu, Determination of poly- cyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection, *J. Chromat. A* 1114, 145–153.
- Lim, W. C., Srinivasakannan, C., dan Balasubramanian, N., 2010, Pyrolysis Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 88(2), 181–188
- Lin, H., Chun-Yi, C.-C., dan Chih-Yuan, Tang, C.-Y. L., 2006, Synthesis of p6mm hexagonal mesoporous carbons and silicas using Pluronic F127 - PF resin polymer blends. *Micro.and Meso. Mat.*, 93, 344–348.
- Lin, L.-H., dan Chen, K.-M., 2006, Preparation and surface activity of gelatin derivative surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 1-9
- Liou, T. 2010. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 1582, 129–142.
- Liu, D., Wei, G., Li, T., Hu, J., Lu, N., Regenstein, J. M., dan Zhou, P., 2015, Effects of alkaline pretreatments and acid extraction conditions on the acidsoluble collagen from grass carp *Ctenopharyngodon idella* skin. *Food chemistry*, 172, 836–43.

- Liu, H. Y., Han, J., dan Guo, S. D., 2009, Characteristics of the gelatin extracted from Channel Catfish *Ictalurus Punctatus* head bones. *LWT - Food Science and Technology*, 422, 540–544.
- Liu, R., Meng, Y., Gu, D., Tu, B., dan Zhao, D., 2007, Ordered mesoporous polymers and polymer-silica anocomposites, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 1721–1733.
- Liu, X., dan Ma, P. X., 2009, Biomaterials Phase separation , pore structure , and properties of nanofibrous gelatin scaffolds. *Biomaterials*, 3025, 4094–4103.
- Liu, X., Khinast, J. G., dan Glasser, B. J., 2008, A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 4517–4530.
- Long, D, Górká,J., C,Fenning, M, Jaroniec, 2009, Effect of template and precursor chemistry on pore architectures of triblock copolymer-templated mesoporous carbons, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 3, 58–66
- Lu, A.-H. Wen-Cui, L., Wolfgang, S; Wolfgang, K., Schüth., 2004, Easy synthesis of an ordered mesoporous carbon with a hexagonally packed tubular structure, *Carbon*, 4214., ,2939–2948.
- Lund, K., Muroyama, N., dan Terasaki, O., 2010, Accidental extinction in powder XRD intensity of porous crystals: Mesoporous carbon crystal CMK-5 and layered zeolite-nanosheets. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 1281-3, 71–77.
- Ma, X. Velu, S., Kim, J.H., Song, C., 2005, Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 561-2,137–147.
- Ma, X.L. K.Y. Sakanishi, I. Mochida, 1994, Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur-compounds in diesel fuel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 218–222.
- Maiyalagan, T. M., Jaroniec, Z., Liu, T., Ohsuna, O., Terasaki, 2012, Threedimensional cubic ordered mesoporous carbon CMK-8, as highly efficient stable Pd electro-catalyst support for formic acid oxidation, *Journal of Power Sources*, 211, 147–153.
- Malaika, A. M. and Kozlowski, 2011, Modification of activated carbon with different agents and catalytic performance of products obtained in the process of ethylbenzene dehydrogenation

- coupled with nitrobenzene hydrogenation, *Chem. Eng. J.* 171, 1348–1355.
- Marsh, H., And Rand, B., 1970, Adverse Criticism of the Use of the t-Plot to Characterize Microporosity. *Journal of Colloid And Interface Science*, 331, 478–479.
- Martina, A., Tasco, J. M. D., dan Enterría, M., 2012, Avoiding structure degradation during activation of ordered mesoporous carbons, *Micro.and Meso. Mat.*, 4, 1476–1483.
- Mbileni, C. N., Prinsloo, F. F., dan Witcomb, M. J., 2006, Synthesis of mesoporous carbon supports via liquid impregnation of polystyrene onto a MCM-48 silica template. *Carbon*, 44, 1476–1483.
- McDonald R.S., 1990, Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry* 62 1168–1178.
- Meador, M. A., Gaier, J. R., dan Sola, F, 2010, Reinforced Thermoplastic Polyimide with gelatin, *Polymer* 23, 669–676.
- Monavari, S., Galbe, M., dan Zacchi, G., 2009, Bioresource Technology Impact of impregnation time and chip size on sugar yield in pretreatment of softwood for ethanol production. *Bioresource Technology*, 10024, 6312– 6316.
- Mondragon, G., Peña-rodriuez, C. dan González, A., Eceiza, A., Arbelaiz, A., 2015, Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. *European Polymer Journal*, 62, 1–9.
- Moraes, M. C. D. and Cunha, R. L, 2013, Gelation property and water holding, *European Polymer Journal*, 3, 11–16.
- Morrow B.A., A.J. McFarlan, 1991, Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and H/D exchange probes, *Langmuir* 7, 1695–1701.
- Mossner, S.G., Lopez, M. J., Alda, D., Sander, L.C., Lee, M.L., Wise, S. A., 1999, Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds , dibenzothiophene , naphtho [b] thiophenes , benzo [b] naphthothiophenes and alkyl- substituted derivatives, on stationary phases of different selectivity, *Fuel Processing Technology*, 841, 207–228.
- Muyonga, J H., Cole, C.G.B; Doudu, K., 2007, Food Chemistry Fourier transform infrared FTIR spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch *Lates niloticus* . *Food Chemistry*, 86, 325–332.

- Muyonga, J.H., Cole, C.G., Duodu, K., 2004a, Extraction and physico-chemical characterisation of Nile perch *Lates niloticus*, skin and bone gelatin, *Food Hydrocolloids*, 184., ,581–592.
- Muyonga, J.H., Cole, C.G., Duodu, K., 2004b, Food Chemistry Fourier transform infrared FTIR , spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch *Lates niloticus*, *Bioresource technology*, 86, 5 , 325–332.
- Muzic, M., Sertic-bionda, K., Gomzi, Z., Podolski, S., dan Telen, S., 2009, Chemical Engineering Research and Design Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 884, 487–495.
- Nagai, T., Suzuki, N., 2000, Isolation of collagen from fish waste material–skin, bone and fins. *Food. Chem.* 68 (3), 277–281.
- Nagarajan, M., Benjakul, S., Prodpran, T., dan Songtipya, P., 2012, Food Hydrocolloids Characteristics and functional properties of gelatin from splendid squid *Loligo formosana* skin as affected by extraction temperatures. *Food hydrocolloids*, 292, 389–397.
- Nejad, F., N., Shams, E., Amini, M. K., dan Bennett, J. C., 2013, Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: Application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3. *Micro.Meso. Mat.*, 168, 239–246.
- Nejad, F.N., Shams, E., Amini, M.K., 2013a, Synthesis of magnetic mesoporous carbon and its application for adsorption of dibenzothiophene, *Fuel Processing Technology*, 106, 376–384.
- Nelson, D.L and Cox, M.M., 2010, *Principles of biochemistry*, 4ed., Available at: www.ehfreeman.com [di akses 10 oktober 2013]
- Nguyen, T.H., H.H. Cho, D.L. Poster, W.P., 2007, Ball, Evidence for a porefilling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char, *Environ. Sci. Technol.* 41, 1212–1217.
- Nishihara H., Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, T. Kyotani, 2008, Carbon-coated mesoporous silica with hydrophobicity and electrical conductivity, *Carbon* 46 48–53
- Niu, L., Zhou, X., Yuan, C., Bai, Y., Lai, K., Yang, F., dan Huang, Y., 2013, Characterization of tilapia *Oreochromis niloticus* skin gelatin extracted with alkaline and different acid pretreatments, *Food Hydrocolloids*, 332, 336–341.

- Norizah, M., Badii, F., dan Howell, N. K., 2015, Food Hydrocolloids The effect of chicken skin gelatin and whey protein interactions on rheological and thermal properties, *Food hydrocolloids*, 45, 1–16.
- Núñez-Flores, R. B., Giménez, F. Fernández-Martín, M.E. López-Caballero, M.P. Montero, M.C. Gómez- Montero, M. C. G.-G., Giménez, B., dan Montero, M. P., 2013, Food Hydrocolloids Physical and functional characterization of active fish gelatin films incorporated with lignin, *Food hydrocolloids*, 57, 23–29.
- Ockermann, H. W., dan Hansen, C. L, 1988, *Glue and gelatin. In Animal byproduct processing* pp. 132-157. England, Chichester: Elli Horwood Ltd.
- Olivier J.P., 1995, Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *J.Porous. Mater.*, 2, 9–17.
- Olivier JP, Conklin WB, von Szombathely M., 1995, Determination of pore-size distribution from density-functional theory—a comparison of nitrogen and argon results. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 87, 81–9.
- Ormerod, S. J., dan Rundle, S. D., 1998, Effects of experimental acidification and liming on terrestrial.pdf. *Environmental Pollution*, 103, 183–191.
- Panday, K. K., Prasad, G., Singh, V. N., 1985, Copper II removal from aqueous solution by fly ash, *Water Research*, 19 : 869–873.
- Pandey, P.K., Sharma, S.K., Sambhi, S.S., 2010, Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeoliteNaX, *International Journal of Environmental Science dan Technology*, 7, 2, 395-404
- Pang, J., Ford, C. dan Tan, G. Mcpherson, G., John, G., Vijay T., Yungfeng, L., 2005, Synthesis of mesoporous carbon using enzymatically polymerized polyphenolic precursor and simultaneously assembled silica template. *Micro.Meso.Mat.*, 85, 293–296.
- Papadopoulou, V., Eckersley, R. J., Balestra, C., Karapantsios, T. D., dan Tang, M., 2013, A critical review of physiological bubble formation in hyperbaric decompression. *Advances in Colloid and Interface Science*, 191-192, 22–30.
- Papon, P., 1983, *Influence of thermal treatments on the structure and stability of gelatin gels*, 537–542. England, Chichester: Elli Horwood Ltd.

- Park, S.J., Jung, W.Y. Yang, E.T., 2002, Effect of KOH activation on the formation of oxygen structure in activated carbons synthesized from polymeric precursor. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 250:93–8.
- Parmentier J, Vix-Guterl C, Gibot P, Reda M, Ilescu M, Werckmann J,, 2003, Study of the structural evolution of mesoporous MCM-48 silica infiltrated with carbon by different techniques. *Micropor. Mesopor. Mat*, 62:87–96.
- Porter, D., dan Vollrath, F., 2012, Biochimica et Biophysica Acta Water mobility , denaturation and the glass transition in proteins. *BBA - Proteins and Proteomics*, 18246, 785–791.
- Pradhan BK, Sandle N.K.,1999, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 37, 1323–32.
- Renugopalakrishnan, V., Chandarakasan, G., Moore, S., Hutson, T. B., Berney, C. V., dan Ravejendra, S. B., 1989, Bound water in collagen. Evidence from fourier transform infrared and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopic study. *Macromolecules*, 22, 4124–4124.
- Riennoso F and Marsh, H., 1998, *Activated carbon*, 2ed , Academic Press, New York
- Roggenbuck, J., Waitz, T., dan Tiemann, M., 2008, Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication : Strategies of impregnating porous matrices with metal salts, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 113, 575–582.
- Ryoo, R., Joo, S.H, Jun S, Tsubakiyama T, Terasaki O., 2001, Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties. *Stud Surf. Sci. Catal.*, 135:150–8.
- Ryoo, R., Joo, S.H., Jun, S., 1999, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B* 10337:7743–6.
- Ryoo, R., Joo, S.H., Kruk, M., Jaroniec., 1999a, Ordered mesoporous carbons, *Adv. Mater*, 367, 31–40.
- Saddler, J.M., Horsey, P.J., 1987, The new generation gelatins. A review of their history, manufacture and properties. *Anesthesia*, 42, 998–1004.
- Said, P. K., dan Babu, M., 2001, Studies on Rana tigerina skin collagen. Comparative Biochemistry and Physiology, *Food Hydrocolloid*, 128B, 81–90.

- Saini, V.K, Bindez, K., Fuentes, J.K., 2010, How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica, *Separation and Purification Technology*, 753, 366–376.
- Saito, H., Taguchi, T., Kobayashi, H., Kataoka, K., Tanaka, J., Murabayashi, S., dan Mitamura, Y., 2004, Physicochemical properties of gelatin gels prepared using citric acid derivative. *Mat. Sci. Eng., C*, 246-8, 781–785.
- Sakintuna, B. and Yu, Y., 2006, Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template / furfuryl alcohol system. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 304–312
- Sampanthar, J.T. H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, R. Xu, P.K. Wong, 2006, A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 85–93.
- Sanchez. S.A., Suarez-Garcia, F.A. Marti´nez-Alonso, J. M. D. T. , 2013, Surface modification of nanocast ordered mesoporous carbons through a wet oxidation method, *Carbon*, 13, 106-111
- Sano Y. K.H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, 2004, Adsorptive removal of sulfur and nitro- gen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 219–225.
- Santosa, S.J., Narsito, dan Ratna., 2007, Adsorption kinetics of Cu(II) species on silica gel in the presence of humic acid, *J.Ion Exchange.*,7,1, 25-31
- Saxena, A., Sachin, K., Bohidar, H. B., dan Verma, A. K. 2005. Effect of molecular weight heterogeneity on drug encapsulation efficiency of gelatin nano-particles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 45, 42– 48.
- Schrieber, R., Gareis, H., 2007. *Gelatine Handbook*. Wiley-VCH, GmbH and Co, Weinheim.
- Schüth, F., 2003, Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials, *Angew. Chem. Int, Edit.*, 42, 3604-22.
- Sciences, A., 2000, The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength, *Angew. Chem. Int, Edit.*, 6424, 4193–4203.
- Seredych, M. J., Rawlins, T.J. Bandosz, 2011, Investigation of the thermal regeneration efficiency of activated carbons used in the desulfurization of model diesel fuel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50

- Seredych, T.J., Badosz, Fuentesiy, J.K., 2007, Easy synthesis of an ordered mesoporous carbon with a hexagonally packed tubular structure, *Carbon*, 4214, 2939–2948.
- Shah, I. K., Pre, P., dan Alappat, B. J., 2014, Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 454, 1733–1738.
- Shakila, J.R, Jeevithan, E, Varatharajakumar, A, Jeyasekaran, G., Sukumar, D., 2012, Functional characterization of gelatin extracted from bones of red snapper and grouper in comparison with mammalian gelatin, *LWT Food Science and Technology*, 481, 30–36.
- Shinn, J.H., 1984, From carbon to single-stage and two-stage products: a reactive model of carbon structure. *Fuel*, 63, 9, 1187-1196.
- Skurtys, O. Ā., Bouchon, P., dan Aguilera, J. M, 2008, Formation of bubbles and foams in gelatine solutions within a vertical glass tube. *Food Hydrocolloids*, 22, 706–714.
- Song C., 2000, *Chemistry of Diesel Fuels*, 1st Ed., CRC, New York
- Song C., and Ma, X.L., 2003, New Design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 207–238.
- Soscun, H., Y. Alvarado, J. Hernandez, P. Hernandez, R. Atencio, A. Hinchliffe, 2001, Experimental and theoretical determination of the dipole polarizability of dibenzothiophene, *J. Phys. Org. Chem.* 14 709–715.
- Sperling, L.H., 1985, *Introduction of Physical Polymer Science*. John Wiley, New York.
- Srivastav, A, dan Srivastava, V.C., 2009, Adsorptive desulfurization by activated alumina, *Journal of hazardous materials*, 1702-3, 1133–40.
- Stainsby, G., 1987, *Gelatin gels*. In: Pearson, A.M., Dutson, T.R., Baily, A.J. (Eds.), *Collagen as Food: Advances in Meat Research*, vol. 4. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 209–222.
- Stainsby. G., 1997, In: *The science and technology of gelatin* A. G. Ward and A. Courts, eds.. London: Academic Press, p. 179.
- Surewicz, W. K., & Mantsch, H. H. (1988). New insight into protein secondary structure from resolution enhanced infrared spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, 952, 115–130.

- Suzuki-Muresan, T., Vandenborre, J., Abdelouas, A., Grambow, B., 2011, Solution control for dissolved silica at 25, 50 and 90 C for quartz, Callovo-Oxfordian claystone, illite and MX80 bentonite, *Physics and Chemistry of Earth*, 36, 1648-1660
- Takahashi A., Yang, R.T. Yang, F.H., 2002, New sorbents for desulfurization by complexation: thiophene/benzene adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2487-2496.
- Tanford, C., 1968, Protein Denaturation. *Advances in Protein Chemistry*, 236, 121-182.
- Tang, L., Zhan. L., Guang-Zhi, Y., Yang, J.H., Wang, L. Qiao Wen-ming, L. L. , 2011, Preparation of mesoporous carbon microsphere / activated carbon composite for electric double-layer capacitors. *New Carbon Materials*, 26(3), 237-240.
- Tang, Z., Yan, S., Yongming, T., Lang, L., Quanguai, G., 2008, Effect of surfactant on the pore structure of mesoporous carbon, *Micro. Meso.Mat.*, 3 ,48-54.
- Tasco, J. M. D., dan Sai, A., 2013, Surface modification of nanocast ordered mesoporous carbons through a wet oxidation method, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2, 6-11
- Tesson, D. A. H. M. O. M., dan Wielen, L. A. M., Van Der., 2002, Improving Gelatin Plant Productivity By Modelling The Demineralization Process Of Animal Bones. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering -12*, 10, 691-696
- Ting, C., Hao-yiang, W., Shanmugam, V., Diganta, S., Yu-chi, P., George, T, K, F., Hsien-ming, K., 2010, A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic - inorganic selfassembly of triblock copolymer, sucrose and silica, *Micro. Meso.Mat.*, 1281-3, 1-11.
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., dan Prodpran, T., 2014, Food Hydrocolloids Structural , morphological and thermal behaviour characterisations of fish gelatin film incorporated with basil and citronella essential oils as affected by surfactants. *Food hydrocolloids*, 41, 33-43.
- Townsend, A.A., Nakai, S., 1983, Relationships between hydrophobicity and foaming characteristics of food proteins. *J. Food Sci.* 48, 588-594.
- Tucker, K., Carole, C., Perry, 1998, Crystalline silica prepared at room temperature from aqueous solution in the presence of intrasilica bioextract, *Chem. Commun*, 38, 2587-2588

- Tungate, F.L. D., Hopkins, D.C., Huang, J., Fletcher, E., Kohler, 1999, Advanced distillate hydroprocessing Annual Meeting, San Antonio, Texas Paper AM-99-38.
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I. I., dan Kartini, I. , 2014c, Studies of kinetic on thermal decomposition of mesoporous carbon of gelatin by thermogravimetric technique. *Inter. J. Innov. Appl. Stud.*, 7(3), 849–856.
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I. I., dan Kartini, I., 2014a, Synthesis of mesoporous carbon using gelatin as source of carbon by hard template technique and its characterizations. *J. Appl. Chem.*, 4, 1–7.
- Ulfa, M., Trisunaryanti, W., Falah, I. I., dan Kartini, I., 2014b, Nitrogen Sorption Evaluation of the Porous Carbon. *J. Chem. Eng. Chem. Res*, 1, 1–5.
- Van den Bosch, E, and Gielens, C., 2003, Gelatin degradation at elevated temperature, *Inter. J. Bio. Macromol.*323-5, 129–138.
- Vigón V.P., Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2012, Sulfonated mesoporous silica– carbon composites and their use as solid acid catalysts, *Applied Surface Science*, 261, 574–583.
- Vinu, A., Hou, Y., Guo, L., 2007, Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 201-4, 10–16.
- Wainewright, F.W., 1977, *Physical tests for gelatin and gelatin products*. In: Ward, A.G., Courts, A. (Eds.), *The Science and Technology of Gelatins*. Academic Press Inc., London, pp. 508–531.
- Wang, X., Liu, P., dan Tian, Y., 2011, Microporous and Mesoporous Materials Ordered mesoporous carbons for ibuprofen drug loading and release behavior. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 1421, 334–340.
- Wang, X., Zhang, Y., Zhou, J., Zhang, T., dan Chen, M., 2015, Regeneration of elemental sulfur in a simultaneous sulfide and nitrate removal reactor under different dissolved oxygen conditions. *Bioresource technology*, 182x, 75–81.
- Wang, Y., Yang, H., dan Regenstein, J, M, 2008, Characterization of fish gelatin at nanoscale using atomic force microscopy, *Food Biophysics*, 3, 269272.
- Wei-Lin, X. U., 2010, Interaction Of A Cavitation Bubble And An Air Bubble With A Rigid Boundary , *Journal Of Hydrodynamics*, 224, 503–512.

- Wen, J., Han, X., Lin, H., Zheng, Y., dan Chu, W., 2010, A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 1641, 29–36.
- Weng, W., Zheng, H., dan Su, W., 2014, Food Hydrocolloids Characterization of edible films based on tilapia *Tilapia zillii* scale gelatin with different extraction pH. *Food hydrocolloids*, 41, 19–26.
- Widodo, A., Sujatnika, Y., Awali, D., Prakoso, T., Adhi, T. P., Soerawidjaja, T. H., dan Indarto, A., 2015, Thermal heat-free regeneration process using antisolvent for amine recovery. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 89, 75–79.
- Wiistneck . R. and J. Kriigel., 1998, Characterisation Of Gelatin/Surfactant Interaction And Its Relevance To Liquid Film Coating. *Protein at liquid interfaces*, 433–443.
- Wolf, F. A. D., 2003, Collagen and gelatin. *Progress in Biotechnology*, 23, 135– 220.
- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., dan Oelkers, E. H., 2004, The effect of fluoride on the dissolution rates of natural glasses at pH 4 and 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6822, 4571–4582.
- Wu,C., 2012, The effects of surfactant template concentration on the supercapacitive behaviors of hierarchically porous carbons, *Journal of Power Sources* 399-402.
- Xue, Y., Liu, H., Chen, S., Dichtl, N., Dai, X., dan Li, N., 2015, Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chem. Eng. J.*, 264, 174–180.
- Yang R.T., A.J. Hernandez-Maldonado, F.H.,Yang, D., 2003, Desulfurization of transporta- tion fuels with zeolites under ambient conditions, *Science* 301, 79–81.
- Yang, H., Wang, Y., Zhou, P., dan Regenstein, J. M., 2008, Effects of alkaline and acid pretreatment on the physical properties and nanostructures of the gelatin from channel catfish skins. *Food Hydrocolloids*, 228, 15411550.
- Yang, L., Evilla, M., Fuo.T., Zee., 2007, One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption

- desulfurization over HPWASBA-15, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2621-2,114–118.
- Yang, X., Liao, S.-J., Liang, Z.-X., Li, Y.-X., dan Du, L. 2011. Gelatin-assisted templating route to synthesize sponge-like mesoporous silica with bimodal porosity and lysozyme adsorption behavior, *Micro. Meso.Mat.*, 3, 263–269.
- Yang, Y.X., Liu, H.Y., Ying, P.L. Z.X. Jiang, C. Li, 2007, Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons, *Carbon* 45 3042–3044.
- Yang, Z, and Mokaya, R., 2008, Probing the effect of the carbonization process on the textural properties and morphology of mesoporous carbons, *Micro. Meso.Mat.*, 1131-3., 378–384.
- Ying, L. I., Jian, Z., Xia-zhen, Y., Guo-jun, L. A. N., Hao-dong, T., dan Huazhang, L. I. U. 2011. Simple synthesis of semi-graphitized ordered mesoporous carbons with tunable pore sizes. *New Carbon Materials*, 262, 123–129.
- Ying, L.I.U., Liang, Z., Rui, Z., Qiao, W.M., Liang, X.Y., Ling, L.C., 2007. Preparation of mesophase pitch based mesoporous carbons using an imprinting method. *New Carbon Materials*, 223, 20–23.
- Yoon, S.B., Kim J.Y., Yu, J.S., 2001, Synthesis of highly ordered nanoporous carbon molecular sieves from silylated MCM-48 using divinyl- benzene as precursor. *Chem. Commun.*, 6, 559–60.
- Yoon, S.B., Kim, J.Y., Yu, J.S., 2002, A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts. *Chem. Commun.*, 14:1536–7.
- Yu, C.J.S., Qiu, Y.F., Sun, X.H., Li, G., Chen, Z., 2008, Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry, *J. Porous Mater.* 15, 151–157.
- Yu, G.X., S.X. Lu, H. Chen, Z.N. Zhu, 2005. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon, *Carbon*, 43, 2285–2294.
- Yu, J.S, Yoon S.B, Chai, G.S., 2001, Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars. *Carbon* 2001;39:1421–46.
- Zarai, Z., Balti, R., Mejdoub, H., Gargouri, Y., dan Sayari, A, 2012, Process for extracting gelatin from marine snail *Hexaplex trunculus* : Chemical composition and functional properties. *Process Biochemistry*, 4712, 1779–1784.

- Zecchina A., S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, Silicalite characterization. 2. IR spectroscopy of the interaction of carbon monoxide with internal and external hydroxyl groups, *The Journal of Physical Chemistry* 96 1992 4991–4997.
- Zeng, S., Yan, X., Cao, W., Hong, P., Zhang, C., dan Li, L. 2010. Optimisation of extraction conditions and characteristics of skin gelatin from Nile tilapia *Oreochromis niloticus*. *International Journal of Food Science and Technology*, 459, 1807-1813.
- Zhang, R., Zhang, X., dan Hu, S, 2015, Dissolution Kinetics of Quartz in Water at high temperatures across the critical state of water. *The Journal of Supercritical Fluids*.
- Zhang, W., Shan, Y., dan Seidel-Morgenstern, A. ,2006, Breakthrough curves and elution profiles of single solutes in case of adsorption isotherms with two inflection points. *J.Chroma., A, 1107(1-2)*, 216–25.
- Zhang, W., Wang, H., Han, J., dan Song, Z. 2012. Applied Surface Science Multifunctional mesoporous materials with acid – base frameworks and ordered channels filled with ionic liquid : Synthesis , characterization and catalytic performance of Ti – Zr-SBA-15-IL. *Applied Surface Science*, 25816, 6158–6168.
- Zhao D., Q, Huo, J, Feng, B, F, Chmelka and G, D, Stucky., 1999, Threedimensional ordered mesoporous carbon with hexagonally mesostructure *J. Am. Chem. Soc*, 120, 6021-6029.
- Zhi-hong, T., Xing, H., Song, Y., Liu, L., Guo, Q., 2010, Properties of mesoporous carbons prepared from different carbon precursors using nanosize silica as a template, *New Carbon Materials*, 256, 465–469.
- Zhou, A., Ma, X., dan Song, C. 2009. Applied Catalysis B : Environmental Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 190–199.
- Zhou, A.N., Ma, X.L. C.S. Song, 2006 Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties, *J. Phys. Chem. B.*, 110 4699–4707
- Zhou, P., dan Regenstein, J. M. 2005. Effects of alkaline and acid pretreatments on Alaska pollock skin gelatin extraction. *Journal of Food Science*, 706, 392-396

- Zhu, H., Wu, Y., Zhao, X., Wan, H., Yang, L., dan Hong, J. 2006. Influence of impregnation times on the dispersion of CuO on anatase, *Materials science dan engineering* 243, 24–30.
- Zhu, W., Zhao, Q., Sun, C., Zhang, Z., Jiang, T., Sun, J., Li, Y., et al. 2014. Mesoporous carbon with spherical pores as a carrier for celecoxib with needle-like crystallinity: improve dissolution rate and bioavailability. *Materials for biological applications*, 39, 13–20.

Tentang Penulis

Penulis mulai mempelajari kimia di Universitas Airlangga ditahun 2000 ketika menempuh Pendidikan Strata-1. Kemudian Penulis melanjutkan pendidikan Pasca Sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember hingga tahun 2009. Penulis kemudian bergabung dengan Pusat Studi Energi Alternatif UMS hingga tahun 2011 lalu melanjutkan pendidikan S3 ditahun 2012 hingga meraih gelar Doktor di Universitas Gadjah Mada di tahun 2015. Setelah menamatkan pendidikan doktornya, penulis menjadi dosen anorganik di Prodi Pendidikan Kimia FKIP UNS dan menggeluti penelitian material yang berfokus pada material berbasis karbon, silika dan logam transisi untuk mendapatkan pendekatan baru dalam sintesis nanomaterial melalui metode ramah lingkungan. Penelitian kolaborasi banyak dilakukan penulis untuk mendapatkan variasi ide, cara pandang, semangat dan kerjasama produktif dalam dunia riset terutama dengan Universitas Gadjah Mada, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Burunei Darussalam University, Institut Teknologi Bandung dan Universitas Brawijaya. Beberapa publikasi penelitian telah terbit berjudul *Size tunable mesoporous carbon microspheres using Pluronic F127 and gelatin as co- template for removal of ibuprofen di jurnal Science of the Total Environment*, 10.1016/j.scitotenv.2019.135066, *Synthesis of ordered nanoarrays activated carbon using SBA-15 as hard template for adsorption of ibuprofen,* *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 24, no. 6, pp. 992–1001, 2020; *The Effect of Zinc Oxide Supported on Gelatin Mesoporous Silica (GSBA-15) on Structural Character and Their Methylene Blue Photodegradation Performance,* vol. 17, no. 2, pp. 363–374, 2022, doi: 10.9767/bcrec.17.2.13712.363-374; *Green Synthesis of Hexagonal Hematite (Fe₂O₃) Flakes Using Pluronic F127-Gelatin Template for Adsorption and Photodegradation of Ibuprofen,* *Mater.* 2021, Vol. 14, Page 6779, vol. 14, no. 22, p. 6779, Nov. 2021, doi: 10.3390/MA14226779 dan *Controlling the Size and Porosity of Sodalite Nanoparticles from Indonesian Kaolin for Pb²⁺ Removal,* *Materials (Basel).*, vol. 15, no. 2745, pp. 1–18, 2022; *Wormhole-Like Mesoporous Carbons from Gelatine as Multistep Infiltration Effect.*

Indonesian Journal OF Chemistry, 16(3), 239–242; *Simple and Green Preparation of ZnO Blended with Highly Magnetic Silica Sand from Parangtritis Beach as Catalyst for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene*, Indonesian Journal of Chemistry. Beberapa buku telah terbit pada rentang waktu berdekatan dengan penerbitan buku ini diantaranya buku Atom dan Kehidupan, Kimia Material dan Material Anorganik setelah 5 tahun sebelumnya ada buku-buku khusus SMA yang diterbitkan seperti Tuntas dalam Semalam (SMA X,XI, XII) dan Bunga rampai Peneitian (UNS Press). Penulisan buku ini merupakah usaha untuk menemukan korelasi kuat antara teori dengan pemanfaatannya dalam kehidupan berbasis penelitian