

**PEMANFAATAN BIOMASSA KULIT KAKAO SEBAGAI MATERIAL
KARBON AKTIF BERPORI PADA ELEKTRODA SUPERKAPASITOR
DENGAN METODE PIROLISIS**

Kahfi Imam Faqih Kurnia¹, Zulkaisi Dwi Pangarso² dan Lina Cahyaningsih³

¹Kimia, FMIPA, UNY, Indonesia.

²Pendidikan Fisika, FMIPA, UNY, Indonesia.

³Kimia, FMIPA, UNY, Indonesia.

¹kahfiimam.2018@student.uny.ac.id, ²zulkaisi.dwi@gmail.com,

³linacahyaningsih97@gmail.com

Abstract

Most of the cocoa pod biomass contains carbon which can be used as electrodes. Carbon is the most important material in the manufacture of supercapacitor electrodes. The proportion of cocoa pod biomass reaches 75% of the total cocoa production per year. Cocoa skin biomass contains about 23-54% cellulose, 60.67% lignin, 36.47% holocellulose, and 18.90% hemicellulose. This content indicates that the skin of the cocoa pods can be processed into charcoal which contains lots of carbon. Based on this, the pod skin has the potential to become a supercapacitor electrode material. Cocoa pod skins are processed into carbon through a pre-carbonation process, then chemically activated using 3.5 M KOH and physically activated through a pyrolysis process at a temperature of 700°C. The characteristics of the carbon material based XRD test results showed that the activated carbon of cocoa pod biomass had a peak purity approaching graphite at 2θ : 24.75°. The resulting carbon biomass of cocoa husk has a surface area and pore volume of 179.15 m²/g and 0.166 cc/g with particles size 12.31 μ m. This cocoa pod pod carbon electrode has a resistance value of 0.0307 S/m with a specific capacitance value of 3.32 F/g at a scan rate of 5 mV/s and 1.42 at a scan rate of 10 mV/s.

Keyword: Cocoa Pod Biomass, Carbon, Supercapacitor, Specific Capacitance

Pendahuluan

Dewasa ini listrik sudah menjadi bagian dari hidup manusia dan juga mempengaruhi perkembangan teknologi, mulai dari peralatan elektronik, telekomunikasi digital, perangkat militer, dan transportasi meningkat pesat. Semua teknologi tersebut tidak lepas dari listrik sebagai sumber energinya. Perangkat elektronik saat ini sangat membutuhkan daya listrik yang besar. Baterai sebagai salah satu perangkat penyimpanan energi yang umum digunakan, masih memiliki beberapa kelemahan yaitu kapasitas muatannya yang kecil dan tingkat pengisiannya yang masih rendah. Kelemahan tersebut mengindikasikan bahwa dalam penggunaan teknologi masih dibutuhkannya suatu penyimpanan energi listrik yang lebih efisien.

Superkapasitor merupakan bentuk penyimpan energi yang memiliki keunggulan dibandingkan kapasitor konvensional dan baterai. Kecanggihan superkapasitor ditunjukkan pada kerapatan energi yang tinggi ($10^3 - 10^4$ W/kg) (Goubard-bretesché, 2016), stabilitas *cycle life* yang panjang (>100.000 siklus) (Feroldi, 2016), waktu pengisian (*charge time*) yang cepat (Hsu, *et al*, 2014) dan aman terhadap lingkungan (Yin, *et al*, 2016).

Disisi lain, Kakao (*Theobroma cacao* L.) merupakan salah satu komoditi andalan negara Indonesia, sehingga menempatkan Indonesia sebagai negara penghasil kakao terbesar ketiga di dunia. Luas areal perkebunan kakao di Indonesia mencapai 959.000 ha. Selama 15 tahun terakhir ini produksi kakao terus meningkat mencapai 70.919 ton pada tahun 2010. Jika proporsi limbah mencapai 75% dari produksi, maka kulit buah kakao mencapai 53.190 ton per tahun (Kamelia, 2017). Sejauh ini pemanfaatan kulit buah kakao terbatas hanya untuk pakan ternak dan pupuk.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan (Misran, 2009) bahwa kulit kakao mengandung selulosa sekitar 23-54%. Kulit buah kakao juga memiliki kandungan lignin sebesar 60,67%, holoselulosa 36,47% dan hemiselulosa 18,90% (Wijaya, 2014). Kandungan tersebut mengindikasikan bahwa kulit buah kakao dapat diolah menjadi arang yang mengandung banyak karbon. Arang kulit buah kakao yang dihasilkan dari proses pirolisis pada suhu 350°C memiliki nilai kalor optimum sebesar 6.500 - 7.600 kkal/kg, total karbon 42,57 – 45,53% (Loppies, 2016).

Pada beberapa penelitian yang ada, karbon kulit kakao hanya dimanfaatkan sebagai adsorben limbah. Padahal karbon merupakan salah satu komponen penting dalam pembuatan elektroda untuk superkapasitor. Kenyataannya, dengan mengubah bahan mentah menjadi suatu bahan olahan tingkat lanjut, dalam hal ini mengubah kulit kakao menjadi karbon yang berperan sebagai komponen penyusun elektroda superkapasitor, dapat meningkatkan nilai bahan tersebut. Karbon yang digunakan untuk menyusun elektroda superkapasitor ini merupakan karbon aktif berpori. Karbon berpori berpotensi untuk digunakan sebagai material elektroda superkapasitor karena memiliki potensi kerapatan energi yang tinggi, aksesibilitas pori yang baik, dan biaya pembuatan yang relatif murah (Dietz, dkk, 2002). Berdasarkan permasalahan tersebut, dapat dikatakan bahwa karbon kulit kakao memiliki potensi untuk diolah menjadi elektroda superkapasitor.

Metode Penelitian

A. Bahan

Kulit kakao, larutan KOH 3.5 M, larutan KCl, H₃PO₄, akuades, PVA.

B. Prosedur

1. Karbonisasi Kulit Kakao

Biomassa kulit kakao kering dibakar selama 2 jam dan diperoleh arang kulit kakao. Kemudian arang kulit kakao ditumbuk dengan mortar hingga menjadi serbuk.

2. Aktivasi Karbon

Aktivasi dengan mencampurkan karbon dengan KOH 3,5 M perbandingan 1:4 pada suhu 50 + 1°C lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu 120°C selama 6 jam. Kemudian pirolisis pada suhu 900°C selama 2 jam. Setelah pendinginan, karbon dicuci menggunakan air panas hingga pH netral (Fitrah, 2017).

3. Pembuatan Hidrogel

1 gram PVA dilarutkan dengan 10 mL larutan H₃PO₄ dengan variasi konsentrasi 0,3 M. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 45°C di atas *hot*

plate sampai homogen dan siap untuk dijadikan sebagai separator (Aziz, *et al*, 2017).

4. Pembuatan Elektroda Superkapasitor

Elektroda Superkapasitor dibuat dengan mencampurkan karbon aktif dengan lem konduktif karbon kemudian ditimbang dengan perbandingan berat 1:1. Hasil campuran direkatkan pada *stainless steel* berukuran 3x5 cm. Dua elektroda karbon aktif ditimbang. Setelah ditimbang masing-masing elektroda tersebut beserta separator dibasahi dengan larutan elektrolit KCl. Selanjutnya dua buah elektroda karbon aktif dan separator disusun dengan separator berada di antara kedua elektroda.

C. Teknik Analisis Data

Karbon aktif kulit kakao dianalisis ukuran partikelnya dengan *Particle Size Analyzer* (PSA) SYMPATEC HELOS-BF *Laser Particle Size Analyzer*. Besarnya luas permukaan dan volume pori karbon aktif diukur menggunakan V-Sorb 2800TP dan dihitung menggunakan metode BET (*Braunauer-Emmett-Teller*).

Selanjutnya elektroda superkapasitor yang telah dibuat diukur nilai konduktivitasnya menggunakan *Inductance, Capacitance, Resistance* (LCR) Meter. Kemudian menghitung konduktivitas menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Konduktivitas} = \frac{\text{Tebal bahan}}{\text{Luas penampang} \times \text{hambatan}} \quad (1)$$

Analisa nilai kapasitansi spesifik elektroda superkapasitor dengan metode CV (*Cyclic Voltametry*) menggunakan potensiostat. Kemampuan kapasitansi muatan dari elektroda kemudian dihitung menggunakan persamaan:

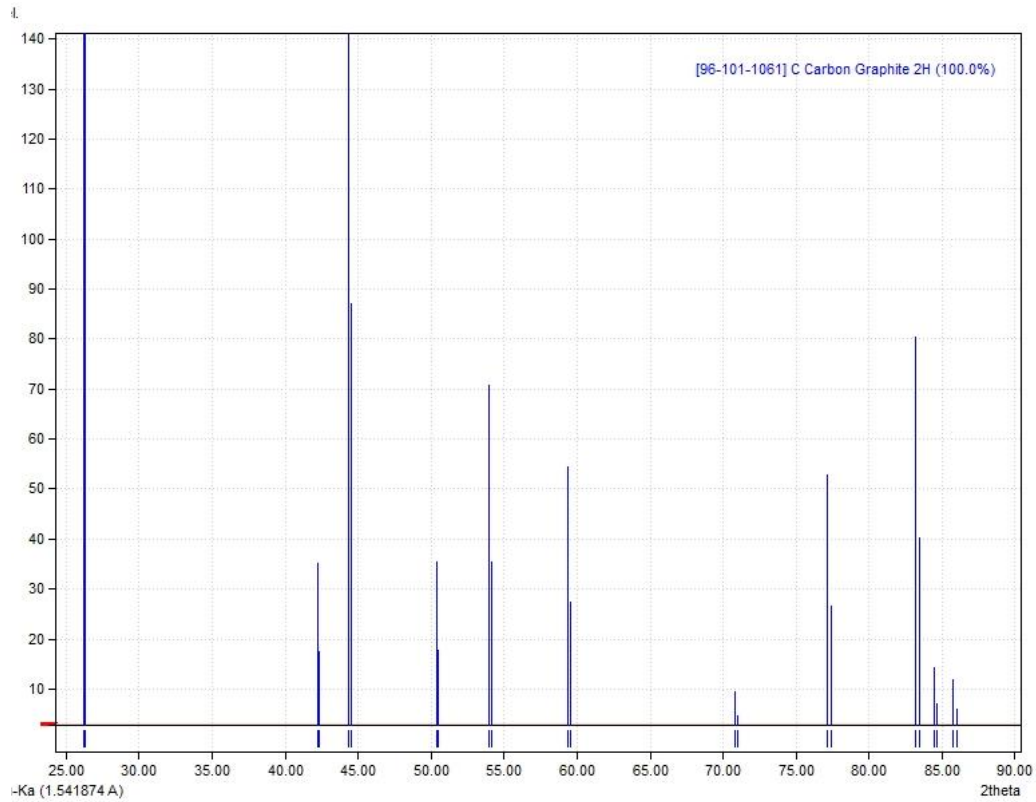
$$\text{Kapasitansi} = \frac{(I_c + I_a)}{S \times m} \quad (2)$$

Hasil dan Pembahasan

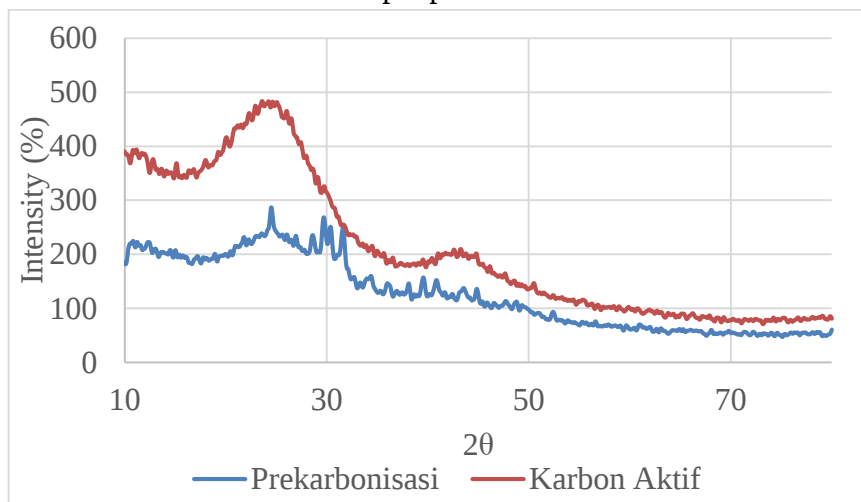
A. Analisis XRD

Hasil karakterisasi XRD pada prekarbonisasi terdapat puncak pada 29,45°, dimana nilai puncak belum sesuai dengan pola struktur kristal pada data grafit JCPDS-ICDD 96-101--1061 yaitu 26,23°. Sedangkan pada karbon aktif memiliki

pola struktur kristal yang tidak berbeda jauh dengan data grafit JCPDS. Puncak tertinggi karbon aktif pada nilai $24,75^\circ$. Hal ini mengindikasikan bahwa proses pirolisis sampel prekarbonisasi menjadi karbon aktif menjadikan struktur kristalnya mendekati grafit murni.



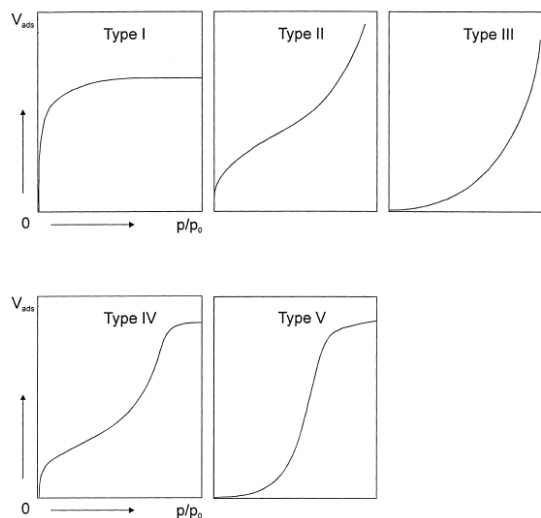
Gambar 2. Pola XRD sampel prekarbonisasi dan karbon aktif



Gambar 3. Pola XRD sampel prekarbonisasi dan karbon aktif

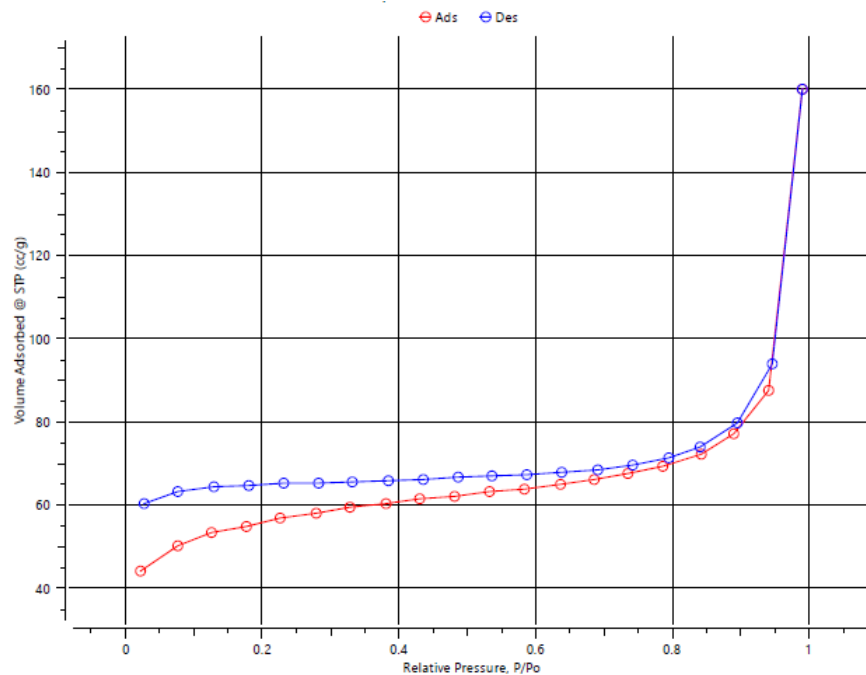
B. Karakter Pori Karbon Aktif Kulit Kakao

Luas permukaan material dihitung menggunakan metode *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) yaitu metode yang menggunakan prinsip adsorpsi-desorpsi nitrogen (adsorpsi isotherm) pada suatu padatan. Kurva isotherm yang diperoleh dapat menjelaskan jenis porositas sampel. Adapun jenis-jenis kurva isotherm menurut Brunauer (1940) dapat ditunjukkan pada Gambar 4 berikut.



Gambar 4. Jenis-Jenis Kurva Isotherm Adsorpsi (Brunauer, *et al*, 1940)

Karbon kulit kakao memiliki kurva isotherm tipe 1 seperti pada Gambar 4. Tipe 1 ini merupakan karakteristik untuk jenis material ukuran mikropori yang sering dijumpai pada zeolit dan karbon (Storck, *et al*, 1998).



Gambar 5. Kurva isoterm karbon kulit kakao

Pada $P/P_o = 0$, gas yang teradsorpsi sangat banyak, sehingga kurva naik sangat tajam mencapai angka 40 cc/g. Hal tersebut menunjukkan material karbon memiliki luas permukaan yang tinggi. Kemudian ketika tekanan menjadi lebih tinggi, terjadi pengisian mikropori sekunder dengan jumlah gas yang teradsorpsi tidak terlalu banyak, menyebabkan grafik naik perlahan dan cenderung landai. Karakter pori karbon aktif biomassa kulit kakao memiliki perbedaan yang signifikan dibandingkan dengan karakter pori arang kulit kakao tanpa aktivasi dari Sianipar (2016) yang disajikan pada Tabel 1.

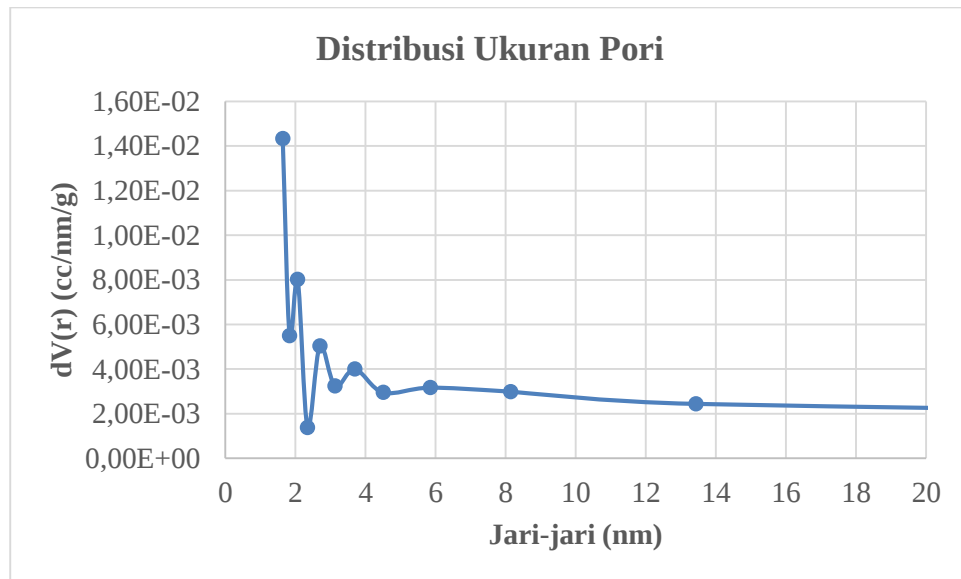
Tabel 1. Karakteristik pori karbon aktif biomassa kulit kakao

Karakter Pori	Arang tanpa aktivasi (Sianipar, 2016)	Karbon Aktif
Luas permukaan	5,594 m ² /g	179.15 m ² /g
Volume pori total	0,028 cc/g	0.166 cc/g
Jari-jari pori/ukuran pori	20,543 nm	1.638 nm

Luas permukaan karbon aktif meningkat setelah melalui proses aktivasi

dengan KOH dan pirolisis suhu 700°C. Luas permukaan karbon aktif 32 kali lebih besar dibandingkan arang kulit kakao sebelum aktivasi. Peningkatan tersebut terjadi karena pada pirolisis suhu tinggi terjadi konversi material limbah menjadi material karbon juga terjadi pelepasan komponen volatil (Abioye, 2015). Peningkatan luas permukaan material karbon aktif juga dipengaruhi oleh peluruhan komponen organik dari matriks karbon yang membentuk pori hasil dari aktivasi kimia menggunakan basa kuat (KOH) (Tang, *et al*, 2015).

Volume pori karbon aktif 4 kali lebih besar dibandingkan arang kulit kakao. Peningkatan volume pori disebabkan oleh proses pirolisis yang membentuk struktur pori pada tingkat internal molekular dan membentuk struktur *carbonaceous* pada sampel (Channu, 2013). Peningkatan temperatur juga akan memacu pembentukan volume pori yang lebih besar dari sebelumnya (*pore enlargement*) (Ferrari, 2013). Aktivasi kimiawi menggunakan KOH juga akan memacu pembentukan pori pada material karbon aktif (Konikkara, 2016).



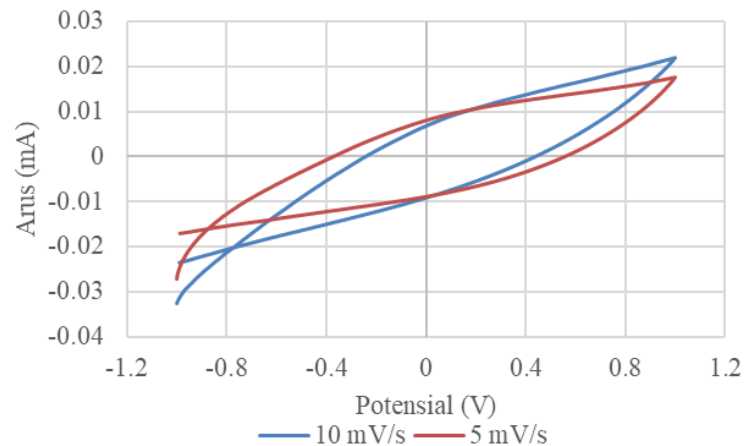
Gambar 6. Distribusi ukuran pori karbon aktif kulit kakao

Pada Gambar 6 menunjukkan kurva diferensial distribusi ukuran pori yaitu hubungan bagaimana ukuran pori terhadap volume pori, dikarenakan jumlah pori yang banyak. Karbon aktif kulit kakao memiliki mayoritas jari-jari pori <2 nm dan termasuk dalam golongan ukuran mikropori (Storck, *et al*, 1998). Jika

dibandingkan dengan kulit kakao, jari-jari pori karbon aktif 13 kali lebih kecil dibandingkan arang kulit kakao. Berdasarkan uji PSA, karbon aktif biomassa kulit kakao memiliki ukuran partikel sebesar 12,31 μm .

C. Kapasitansi Spesifik

Hubungan hambatan suatu elektroda berbanding terbalik dengan konduktivitasnya. Konduktivitas yang tinggi menyebabkan transfer elektron semakin efektif selama proses transfer kation/anion berlangsung. Hasil pengukuran hambatan elektroda karbon aktif sebesar 0.0307 S/m dengan nilai hambatan 265 Ω . Berdasarkan nilai konduktivitas tersebut kemudian dilakukan pemindaian *scan rate* 5 mV/s dan 10 mV/s dengan potensiostat pada elektrolit KCL 6 M. Hasil pengujian CV diperoleh nilai kapasitansi spesifik elektroda karbon aktif kulit kakao 3,32 F/g pada *scan rate* 5 mV/s dan 1,42 F/g pada *scan rate* 10 mV/s.



Gambar 3. Pola *Cyclic Voltametry* (CV) elektroda superkapasitor karbon aktif biomassa kulit kakao

Kesimpulan

Karakteristik elektroda superkapasitor karbon kulit kakao yaitu memiliki nilai 20: 24,75° dan menjadikan struktur kristalnya mendekati grafit murni sehingga diperoleh nilai hambatan elektroda sebesar 0.0307 S/m dan nilai kapasitansi spesifik elektroda sebesar 3,32 F/g pada *scan rate* 5 mV/s dan 1,42 pada *scan rate* 10 mV/s.

Daftar Pustaka

- Abioye AM and Nasir F. (2015). Recent Development in the Production of Activated Carbon Electrodes from Agricultural Waste Biomass for Supercapacitors : A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 52: 1282–1293. DOI:10.1016/j.rser.2015.07.129.
- Aziz H, et al. (2017). Performance Karbon Aktif Dari Limbah Cangkang Kelapa Sawit Sebagai Bahan Elektroda Superkapasitor. *Jurnal Zarah*. 5(2): 1–6. DOI:10.31629/zarah.v5i2.208.
- Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62(7):1723–1732.doi:10.1021/ja01864a025.
- Channu VSR, Rambabu B and Holze R. (2013). Graphite and Graphene Oxide Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.06.018
- Dietz, S.D. and Nguyen, (2002), Mesoporous Carbon Electrodes for Double Layer Capacitors, Proceedings of the 2002 NSF Design, Service and Manufacturing Grantees and Research Conference, Tampa.
- Ferrari AC and Basko DM. (2013). Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nature Publishing Group*. 8(4): 235–246. DOI:10.1038/nnano.2013.46.
- Feroldi D and Carignano M. (2016). Sizing for Fuel Cell / Supercapacitor Hybrid Vehicles Based on Stochastic Driving Cycles. *Applied Energy*. 183: 645–658. DOI:10.1016/j.apenergy.2016.09.008
- Fitrah ASA. (2017). Limbah Padatan Penyamakan Kulit Ikan Sebagai Material Hierarchical Porous Nanocarbon Untuk Aplikasi Supercapacitor, Institut Pertanian Bogor.
- Goubard-bretesché N, Crosnier O, Favier F and Brousse T. (2016) Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors. *Electrochimica Acta*. DOI:10.1016/j.electacta.2016.01.171

- Hsu C, et al. (2014). Electrochimica Acta How the Electrochemical Reversibility of a Battery-Type Material Affects the Charge Balance and Performances of Asymmetric Supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 146: 759–768.
- Kamelia M and Fathurohman. (2017). Pemanfaatan Kulit Buah Kakao Fermentasi sebagai Alternatif Bahan Pakan Nabati Serta Pengaruhnya Terhadap Pertumbuhan Ternak Entok (*Cairina Muschata*). *BIOSFER Jurnal Tadris Pendidikan Biologi*. 8(1): 66–77.
- Konikkara N, Kennedy LJ and Vijaya JJ. Preparation and Characterization of Hierarchical Porous Carbons Derived from Solid Leather Waste for Supercapacitor Applications. *Journal of Hazardous Materials*. 2016; . DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.06.037.
- Loppies JE. (2016). Karakteristik Arang Kulit Buah Kakao Yang Dihasilkan Dari Berbagai Kondisi Pirolisis. *Jurnal Industri Hasil Perkebunan*. 11(2): 105–111.
- Malarvizhi TS, Santhi T and Manonmani S. (2014). Acid Treated Lignite Fired Fly Ash For The Removal of Zn (II) Ions From Aqueous Solution. 4(2): 84–96.
- Mentari VA and Maulina S. (2018). Perbandingan Gugus Fungsi dan Morfologi Permukaan Karbon Aktif dari Pelepah Kelapa Sawit Menggunakan Aktivator Asam Fosfat (H_3PO_4) dan Asam Nitrat (HNO_3). *Talenta Conference Series: Science and Technology (ST)*. 1(2): 204–208. DOI:10.32734/st.v1i2.299.
- Misran E. (2009). Pemanfaatan Kulit Coklat Dan Kulit Kopi Sebagai Adsorben Ion Pb Dalam Larutan. *Jurnal Sains dan Teknologi FMIPA Universitas Sanata Dharma Yogyakarta*. 12(1): 795.
- Oschatz M, et al. (2015). Interactions Between Electrolytes and Carbon-Based Materials — NMR Studies on Electrical Double-Layer Capacitors, Lithium-Ion Batteries, and Fuel Cells. 1st ed. Elsevier Ltd. DOI:10.1016/bs.arnmr.2015.08.003.
- Sianipar, Dkk. 2016. Adsorpsi Fe(II) dengan Arang Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.) Teraktivasi Asam Klorida. *JKK*. Vol 5 No.2, 50-59
- Storck S, Bretinger H, Maier WF. 1998. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Appl. Catal. A Gen.*

174(1–2):137–146.doi:10.1016/S0926-860X(98)00164-1.

Tang Y, et al. (2015). A Highly Electronic Conductive Cobalt Nickel Sulphide Dendrite/Quasi-Spherical Nanocomposite for a Supercapacitor Electrode with Ultrahigh Areal Specific Capacitance. *Journal of Power Sources*. 295: 314–322. DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.07.035..

Wijaya M. (2014). *Pemanfaatan Limbah Kakao Sebagai Bahan Baku Produk Pangan*, in: Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI, Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS; pp. 528–535.

Yin J, et al. (2016) Electrochimica Acta From Environmental Pollutant to Activated Carbons for High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 201: 96–105. DOI:10.1016/j.electacta.2016.03.196