

KARAKTERISASI SIFAT OPTIK DAN SINTESIS MATERIAL KARBON NANODOTS DARI KULIT JERUK DENGAN LOGAM TEMBAGA

Mariani R. Maunino, Zakarias. S. Ngara, Redi K. Pingak dan Albert Z. Johannes

Jurusan Fisika Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana
Jl. Adi Sucipto-Penfui Kota Kupang, Nusa Tenggara Timur, 85148, Indonesia
e-mail: marianimaunino2001@gmail.com

Abstrak

Karakterisasi karbon nanodots (K-dots) yang difabrikasi dari kulit jeruk asal Kabupaten TTS dan disintesis dengan logam tembaga telah dilakukan dengan tujuan: 1) menganalisis sifat-sifat optik material K-dots dari kulit jeruk, 2) menganalisis spektrum serapan, photoluminesens, dan FTIR K-dots ketika disintesis dengan logam Cu, dan 3) menentukan nilai Limit Of Detection (LOD) konsentrasi logam Cu yang dapat dideteksi oleh k-dots. K-dots berbasis kulit jeruk di fabrikasi dengan metode annealing, kemudian diikuti dengan proses sonikasi, sentrifugasi dan penyaringan. K-dots ini berpendar dan memancarkan emisi warna biru ketika diradiasi dengan lampu UV 365 nm. Berdasarkan hasil pengukuran data, spektrum serapan K-dots ini memiliki puncak serapan pada panjang gelombang 260 nm dengan jangkauan daerah panjang gelombang dari 249 nm sampai 349 nm. Ketika dieksitasi pada panjang gelombang 340, jangkauan spektrum photoluminesens dari K-dots 360 sampai 600 nm dengan puncak photoluminesens adalah 402 nm yang sesuai dengan pancaran warna birunya. K-dots memiliki photostabilitas yang tinggi. Pada konsentrasi 1,5 mg/mL, nilai celah energi material K-dots yang diperoleh dalam penelitian ini adalah 3,35 eV dan bersifat direct. Adanya ikatan O-H dan C=O pada spektrum FTIR K-dots mengindikasikan bahwa permukaan K-dots dilapisi (ditutup) oleh gugus hidorxyl dan karbonil sehingga K-dots memiliki kelarutan yang baik dalam air. Nilai LOD adalah 0,74 μ M. Ketika K-dots disintesis dengan logam tembaga intensitas fluoresensnya melemah. Hal ini menunjukkan bahwa K-dots dapat diaplikasikan sebagai sensor terhadap logam tembaga.

Kata kunci: Karakterisasi; Fabrikasi; karbon nanodots; kulit jeruk; logam tembaga.

Abstract

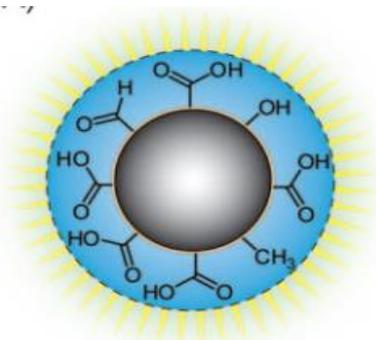
[Title: Characterization Of Optical Properties And Synthesis Of Carbon Nanodots Material From Orange Peel With Copper Metal] Characterization of Carbon nanodots (C-dots) fabricated from orange peels from TTS Regency and synthesized with copper metal has been carried out the aim of this research is to: 1) Analyze the optical properties of C-dots material from orange peel, 2) Analyze absorption, photoluminescence, and FTIR spectra when synthesized with Cu metal, and 3) Determine the Limit Of Detection (LOD) value of Cu metal concentration that can be detected C-dots. C-dots based on orange peel were fabricated by annealing method, then followed by sonication, centrifugation and filtration processes. These C-dots and emit blue emissions when irradiated with a 365 nm UV lamp. Based on the results of data measurements, the absorption spectrum of these C-dots has an absorption peak at 260 nm with wavelength range from 249 nm to 349 nm. When excited at wavelength 340, the range of the photoluminescence of C-dots is from k-dots 360 to 600 nm with a photoluminescence peak is 402 nm corresponding to them blue emission. C-dots have high photostability. At a concentration of 1.5 mg/mL, the energy gap value of the k-dots material obtained in this study was 3.35 eV and direct. The presence of O-H and C=O bonds in the FTIR spectrum of C-dots indicates that the surface of is coated (closed) by hydorxyl and carbonyl groups so that C-dots have good solubility in water. The LOD value is 0.74 μ M. When k-dots are synthesized with copper metal, their photoluminescence intensity weakens. This shows that C-dots can be applied as sensors to copper metal.

Keywords: Characterization; Fabrication; carbon nanodots; orange peel; copper metal

PENDAHULUAN

Dalam beberapa tahun terakhir karbon nanodots (K-dots) telah banyak menarik perhatian luar biasa karena sifat yang unik. Karbon nanodots (K-Dots) merupakan bahan karbon baru yang berukuran dibawah ~10 nm. Sejak ditemukannya nanopartikel K-dots sebagai bahan baru dari karbon, kajian intensif mengenai K-dots terus berkembang dengan cepat hingga saat ini. K-dots menjadi fokus penelitian yang dikaji dan dikembangkan penerapannya dalam beberapa aplikasi [1]. K-dots ditemukan pertama kali pada tahun 2004 sebagai salah satu zat yang dihasilkan dengan metode elektroforensis dari pemurnian *single-walled karbon nanotubes* (SWCNT) [2]. K-dots merupakan salah satu jenis nanomaterial dengan ukuran 2-10 nm, berstruktur amorf, dan berbentuk bola. k-dots mempunyai kelarutan yang tinggi bila direaksikan dengan air, dan tidak beracun [3].

Material K-dots pertama kali ditemukan pada tahun 2006 oleh Sun, dkk dengan metode ablasi laser. Sejak saat itu, riset tentang pembuatan k-dots terus dikembangkan karena, material k-dots memiliki sifat yang unik, seperti fotostabilitas yang tinggi, toksitas yang rendah, biokompatibilitas, fungsionalisasi yang mudah, dan fluoresensnya yang kuat [4] *photoluminesens* atau fluoresens yang tinggi sehingga k-dots bisa dimanfaatkan sebagai sensor [5], keberadaan yang melimpah di alam (Li, dkk., 2013) serta tahan terhadap *photobleaching* [6] Material k-dots ini juga ramah lingkungan karena didapat dari bahan-bahan organik.



Gambar 1. Struktur molekul K-dots

Material K-dots tersusun atas unsur-unsur C, H, N, dan O dengan unsur C dan O memiliki komposisi massa yang besar karena kehadiran gugus asam *karboxylic* sehingga K-dots memiliki kelarutan yang baik dalam air [7].

Dalam material K-dots, komposisi massa unsur C, H, N dan O masing-masing adalah 53.9%, 2.6%, 1.2%, dan 40.3%. Sedangkan dalam material karbon biasa, komposisinya masing-masing adalah 91.7%, 1.8%, 1.8% dan 4.4%. Material K-dots memiliki beberapa kelompok fungsional material seperti amino, *epoxy*, *ether*, *carbonyl*, *hydroxyl* dan asam *carboxylic* [8]. Gugus *hydroxyl* inilah yang menyebabkan K-dots memiliki kelarutan yang baik dalam air.

Sejauh ini, material K-dots telah diaplikasikan sebagai material aktif pada berbagai piranti elektronik, antara lain *light emitting diode* (LED) [9], display, sensor [5,9], dan sel surya[5]. K-dots digunakan dalam beragam aplikasi seperti *biomedical imaging*, *analyte detection*, *full color display*, dan *light emitting devices* [10]

Sejauh ini sudah ada beberapa kajian dengan K-dots dari kulit jeruk seperti yang dilakukan oleh Wenbo, dkk. Pada penelitiannya K-dots kulit jeruk disintesis dengan logam Hg²⁺ dan juga dilakukan selektivitas terhadap beberapa logam [11]. Namun ada perbedaan dalam logam yang digunakan.

Pada penelitian ini, kami membuat K-dots dari kulit jeruk asal Kabupaten Timor Tengah Selatan, Provinsi Nusa Tenggara Timur di Indonesia, akan digunakan sebagai sumber K-dots dengan metode *annealing* untuk menghasilkan K-dots berfluoresens tinggi. K-dots memancarkan emisi warna biru Ketika diradiasi dengan lampu UV 365 nm. Pada konsentrasi 1,50 mg/mL puncak serapan K-dots yaitu 260 nm dengan puncak photoluminesens 402 nm Ketika dieksitasi dari Panjang gelombang eksitasi 340 nm, puncak photoluminesens ini sesuai dengan emisi biru. Hal yang menarik, semakin besar Panjang gelombang eksitasi posisi puncak photoluminesens material K-dots bergeser kearah Panjang gelombang yang lebih panjang dan diikuti dengan penurunan intensitas fluoresensnya [12]. Pada hasil penelitian kali ini, K-dots akan diaplikasikan sebagai sensor terhadap logam lembaga.

METODE PENELITIAN

Fabrikasi Material K-dots dari kulit jeruk

Fabrikasi material K-dots berbasis kulit jeruk dengan metode *annealing*. Kulit jeruk dijemur, kemudian sebanyak 20 gram dibakar di furnace pada suhu 400^oc selama 20 menit untuk mendapatkan karbon. Sampel dihaluskan

kemudian, sebanyak 0,5 gram dilarutkan dengan 5 mL etanol lalu disonikasi selama 1 jam, lalu didiamkan selama 10 menit. Kemudian, larutan hasil sonikasi ditambahkan dengan 8mL lalu disentrifugasi dengan kecepatan 1000 rpm selama 20 menit. Sampel hasil sentrifugasi didiamkan 24 jam dan dilakukan penyaringan untuk memisahkan larutan dan serbuk K-dots. Hasil larutan kemudian diradiasi dengan lampu UV 365 nm untuk melihat keberadaan K-dots dalam larutan tersebut.

Sintesis K-dots dengan logam CuCl_2

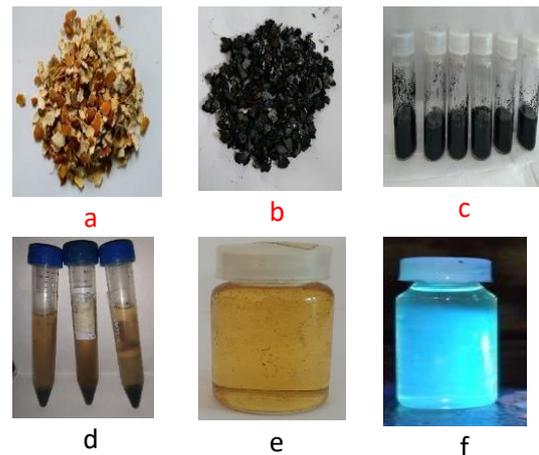
750 μL K-dots dalam 3 mL etanol dicampur dengan 750 μL PBS kemudian sejumlah ion CuCl_2 dengan variasi konsentrasi (0,5-10 μM) dimasukkan ke dalam larutan ini selama satu jam. Selanjutnya dilakukan pengukuran spektrum fluorensensnya.

Pengukuran spektrum fluoresens dan FTIR K-dots

- Volume larutan K-dots 750 μL ditambah 3 mL pelarut etanol untuk diukur spektrum serapannya dan FTIR
- Volume larutan K-dots 750 μL , 750 μL PBS dan ditambahkan dengan 3 mL pelarut etanol diukur spektrum fluorensensnya dengan spektrometer PL pada daerah pengukuran 200-800 nm

HASIL DAN PEMBAHASAN

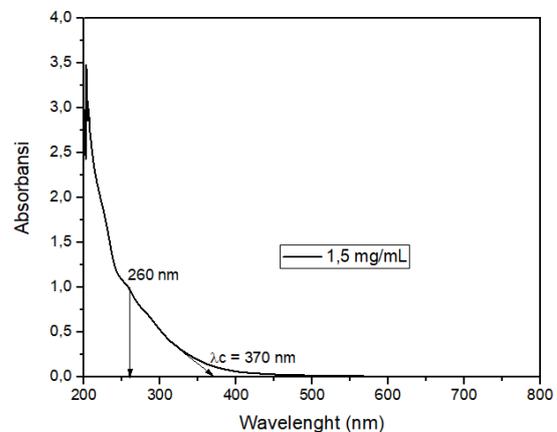
Dalam penelitian ini, kulit jeruk digunakan sebagai material K-dots (Gambar 2a) kulit jeruk dijemur, kemudian dibakar pada furnace dengan suhu 400°C selama 20 menit dan menghasilkan serbuk hitam sebagai indikasi terbentuknya karbon (Gambar 2b), selanjutnya sampel dihaluskan dan ditimbang sebanyak 0.5gram ditambahkan 5 ml etanol lalu disonikasi selama 1 jam (Gambar 2c). Setelah itu, sampel hasil sonikasi ditambah 8 ml etanol dan disentrifugasi dengan kecepatan 1000 rpm selama 20 menit (Gambar 2d), setelah itu sampel didiamkan selama 24 jam dan disaring (Gambar 2f).



Gambar 2. (a)kulit jeruk (b)kulit jeruk setelah dibakar, (c) sampel yg disonikasi, (d) sampel yang disentrifugasi, (e) larutan K-dots sebelum diradiasi, (f)K-dots setelah diradiasi dengan lampu UV 365 nm

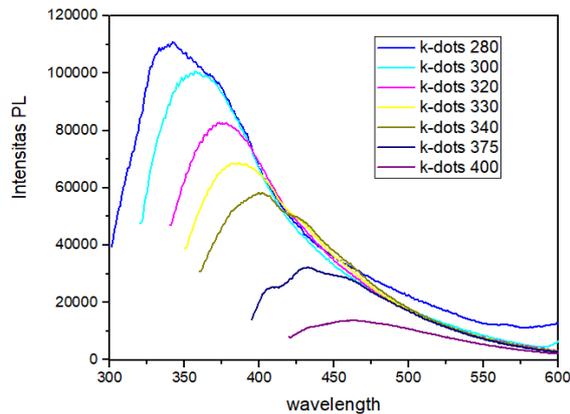
Selanjutnya (Gambar 2f) sampel diradiasi dengan lampu UV 365 nm, K-dots berpendar memancarkan warna biru.

Spektrum serapan, photoluminesens dan FTIR



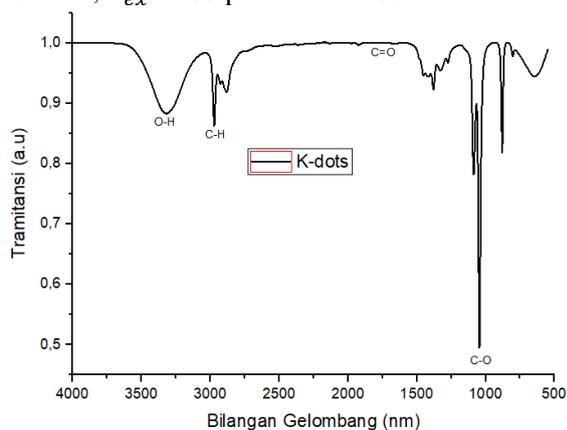
Gambar 3. Spektrum serapan K-dots

Berdasarkan Gambar 3, jangkauan spektrum serapan dari Panjang gelombang 249 nm s/d 349 nm. Nilai absorbansi material K-dots yaitu 0,921 dan puncak serapan material K-dots pada 260 nm, yang merupakan karakteristik dari spektrum serapan material K-dots [13].



Gambar 4. Spektrum PL K-dots dengan Variasi Panjang gelombang eksitasi

Berdasarkan Gambar 4, K-dots dengan Panjang gelombang eksitasi 340 nm, memiliki emisi yang kuat pada daerah 360 nm s/d 600 nm dengan puncak PL pada 402 nm. Berdasarkan posisi puncak serapan (260 nm) dan spektrum PL (402 nm) dari k-dots. Hal ini sesuai dengan sifat K-dots pada umumnya, bahwa spektrum fluoresens sangat bergantung pada Panjang gelombang eksitasi. Adanya peningkatan panjang gelombang eksitasi mengakibatkan pergeseran dari posisi puncak PL ke panjang gelombang yang lebih panjang sehingga terjadi penurunan intensitas PL seperti pada (Gambar 4). Gambar 4 menunjukkan puncak PL dengan variasi panjang gelombang eksitasi, panjang gelombang $\lambda_{ex}=280$ puncak PL 342 nm, $\lambda_{ex}=300$ puncak PL 360 nm, $\lambda_{ex}=320$ puncak PL 376 nm, $\lambda_{ex}=330$ puncak PL 388 nm, $\lambda_{ex}=340$ puncak PL 402 nm, $\lambda_{ex}=375$ puncak PL 431 nm, $\lambda_{ex}=400$ puncak PL 463 nm.

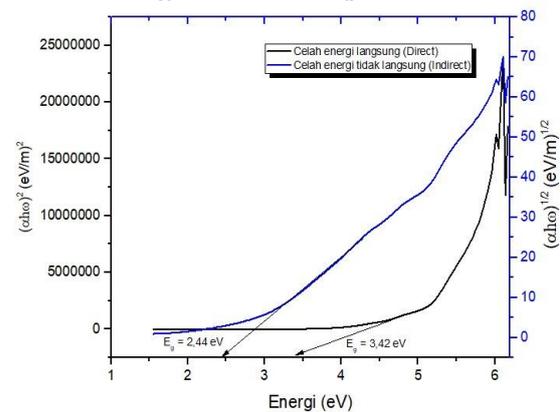


Gambar 5. Spektrum FTIR K-dots kulit jeruk

Berdasarkan Gambar 5, K-dots dari kulit jeruk terdapat gugus fungsi ikatan O-H pada $3315,8 \text{ cm}^{-1}$, ikatan C-H pada $2958,12 \text{ cm}^{-1}$

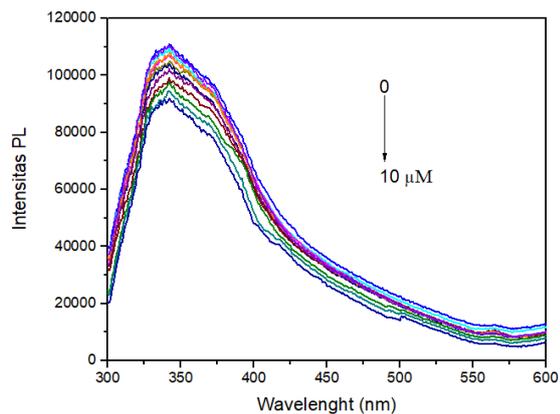
¹, ikatan C=O pada $1682,62 \text{ cm}^{-1}$, dan ikatan C-O pada $1038,34 \text{ cm}^{-1}$. Pada spektrum FTIR tersebut terdapat gugus fungsi O-H dan C=O yang merupakan gugus fungsi hidroksil dan karboksil. Hasil menunjukkan diperolehnya K-dots dari kulit jeruk. Logam tembaga yang berikatan dengan gugus H-O mengalami penurunan puncak. Hasil dari spektrum FTIR K-dots terdapat gugus hidroksil dan karbonil yang mengakibatkan K-dots larut dengan baik dalam air.

Celah Energi K-dots kulit jeruk

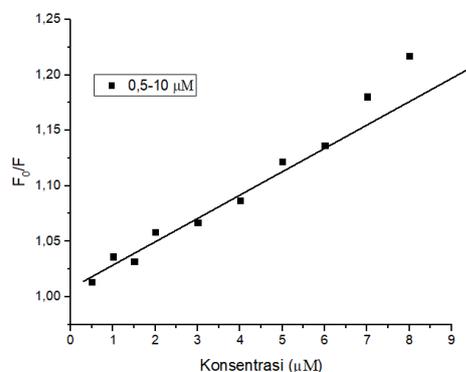


Gambar 6. Celah energi langsung dan celah energi tidak langsung K-dots kulit jeruk

Berdasarkan Gambar 6, nilai celah energi material K-dots dengan konsentrasi 1,5 mg/mL yaitu 3,35 eV. Nilai celah energi langsung (*direct*) yaitu 3,42 eV dan nilai celah energi tidak langsung (*indirect*) yaitu 2,44 eV. Berdasarkan nilai celah energi langsung dan tidak langsung dapat disimpulkan bahwa celah energi dari material K-dots yang diperoleh termasuk dalam celah energi langsung, karena nilai celah energi langsung yang didapat lebih mendekati panjang gelombang pancung (tepi serapan).



Gambar 7(a). Spektrum PL K-dots yang disintesis dengan logam tembaga



Gambar 7(b) Grafik F_0/F konsentrasi 0,5-10 μM

Berdasarkan Gambar 7 (a), menunjukkan spektrum fluoresens ketika K-dots disintesis dengan logam tembaga dan ditambah dengan PBS dengan variasi konsentrasi yaitu 0,5-10 μM . Gambar 7(a). menunjukkan bahwa jangkauan spektrum serapan K-dots akan semakin panjang ketika konsentrasi logam tembaga juga semakin meningkat. Semakin besar konsentrasi logam, maka semakin panjang jangkauan spektrum serapannya sehingga nilai absorbansinya semakin tinggi. Gambar 7(b), menunjukkan bahwa K-dots dengan konsentrasi 0,5-10 μM ketika dianalisis didapat nilai LOD maksimum yang bisa dideteksi oleh material K-dots yaitu 0,74 μM . Dari hasil yang didapat bisa dibuktikan bahwa k-dots dari kulit dapat digunakan sebagai sensor dan juga sebagai piranti elektronik lainnya [13].

KESIMPULAN

Kami telah mencoba metode sederhana untuk mendapatkan k-dots dengan bahan dasar dari kulit jeruk. K-dots berpendar memancarkan

warna biru dan juga memiliki fotostabilitas yang tinggi dan memiliki emisi warna biru yang baik setelah disimpan sampai empat bulan. K-dots memiliki puncak serapan pada 260 nm dan puncak PL 402 nm sesuai dengan warna pendaran yang dihasilkan. K-dots mengalami peningkatan Panjang gelombang eksitasi menyebabkan penurunan intensitas PL dan terjadi pergeseran posisi puncak PL ke arah Panjang gelombang yang lebih Panjang. Ketika K-dots disintesis dengan logam tembaga akan mengalami penurunan intensitas sehingga K-dots dapat digunakan sebagai sensor. Adanya gugus fungsi O-H dan C=O menunjukkan bahwa permukaan K-dots dari kulit jeruk dilapisi dengan gugus hidroksil dan karboksil.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Triwardiati D, Ermawati IR. Analisis Bandgap Karbon Nanodots (C-Dots) Kulit Bawang Merah Menggunakan Teknik Microwave Seminar Nasional TEKNOKA. vol 3 Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Muhammadiyah Prof. DR. HAMKA, Jakarta. pp 25–30.
- 2 Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, Scrivens WA. 2004. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(40): .
- 3 Ghifari AD Al, Putra WP, Isnaen. Analisis fotoluminesensi karbon dot dari daun teh dan daun pepaya dengan teknik microwave Prosiding Seminar Nasional Fisika (E-Journal) SNF2017. vol VI Prodin Pendidikan Fisika dan Fisika, FakultasMIPA, Universitas Negeri Jakarta, Jakarta. pp 19–26.
- 4 Luo PG, Sahu S, Yang S-T, Sonkar SK, Wang J, Wang H, LeCroy GE, Caoa L, Sun Y-P. 2013. Carbon ‘Quantum’ Dots For Optical Bioimaging. *J. Mater. Chem. B.* **1**(16): 2116.
- 5 Wang Y, Hu A. 2014. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C.* **2**(34): 6921.
- 6 Li H, Kang Z, Liu Y, Lee S-T. 2012. Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **22**(46): 24230.
- 7 Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R,

- Sharma GD, Bhardwaj R, Chand S. 2011. Supporting Information Luminescent Graphene Quantum Dots (GQDs) for Organic Photovoltaic Devices. <http://en.wikipedia.org/wiki/Aniline>.
- 8 Roy P, Chen P, Periasamy AP, Chen Y, Chang H. 2015. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. *Mater. Today*. **18**(8): 447.
- 9 Sugiarti S, Darmawan N. 2015. Synthesis of fluorescence carbon nanoparticles from ascorbic acid. *Indones. J. Chem.* **15**(2): 141.
- 10 Bao L, Liu C, Zhang Z-L, Pang D-W. 2015. Photoluminescence-Tunable Carbon Nanodots: Surface-State Energy-Gap Tuning. *Adv. Mater.* **27**(10): 1663.
- 11 Lu W, Qin X, Liu S, Chang G, Zhang Y, Luo Y, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X. 2012. Economical, Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Their Use as Probes for Sensitive and Selective Detection of Mercury(II) Ions. *Anal. Chem.* **84**(12): 5351.
- 12 Baker SN, Baker GA. 2010. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**(38): 6726.
- 13 Ngara ZS, Pasangka B, Ngana FR, Elin A. 2021. SINTESIS MATERIAL KARBON NANODOTS DARI BUAH SERAPANNYA. *J. Fis. Fis. Sains dan Apl.* **6**(1): 1.