

SINTESIS KARBON NANODOTS BERBASIS KULIT ALPUKAT DENGAN LOGAM BESI

Madalena A. Amaral, Redi kristian pingak, Minsyahril Bukit, Zakarias S. Ngara

Jurusan Fisika, Fakultas Sains Dan Teknik, Universitas Nusa Cendana
Jl. Adi Sucipto-Penfui Kupang, Nusa Tenggara Timur, 85148, Indonesia
E-mail: zakariasngara@staf.undana.ac.id

Abstrak

Dalam kajian ini, fabrikasi material karbon nanodots (K-dots) dari kulit alpukat telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah a) menganalisis jangkauan spektrum serapan, photoluminesen, dan FTIR K-dots sebelum dan sesudah disintesis dengan logam besi, dan b) menentukan nilai limit of detection (LOD) konsentrasi logam besi yang dapat dideteksi oleh K-dots. K-dots berbasis kulit alpukat difabrikasi dengan metode karbonisasi. K-dots ini memancarkan emisi berwarna biru, ketika diradiasi dengan lampu UV 365 nm. Berdasarkan hasil analisis data, jangkauan spektrum serapan K-dots ini adalah 243 nm sampai 327 nm dengan puncak serapan berada pada panjang gelombang 263 nm. Ketika dieksitasi pada panjang gelombang 340 nm, jangkauan spektrum photoluminesensnya (PL) adalah 360 sampai 650 nm dengan puncak PL adalah 390 nm yang sesuai dengan pancaran warna birunya. Berdasarkan spektrum serapannya, celah energi K-dots ini adalah 3,60 eV dan bersifat direct. Adanya ikatan O-H dan C=O pada spektrum FTIR, permukaan K-dots ditutupi oleh gugus hidrosil dan karbonil sehingga K-dots memiliki kelarutan yang baik dalam air. Ketika K-dots disintesis dengan logam besi, intensitas PL K-dots melemah seiring dengan meningkatnya konsentrasi logam besi. Nilai LOD yang diperoleh adalah 2,24 μM . Pelemahan intensitas PL K-dots ketika disintesis dengan logam besi menunjukkan bahwa K-dots berbasis kulit alpukat dapat digunakan sebagai sensor terhadap logam besi.

Kata kunci: Fabrikasi; K-dots; kulit alpukat; logam besi (FeCl_3).

Abstract

[Title: Synthesis of Carbon Nanodots from avocado peel with ferric metal] In this study, the fabrication of carbon nanodots (C-dots) from avocado peel has been carried out. The objectives of this research are a) to analyze the range of absorption spectrum, photoluminescence, and FTIR of C-dots before and after being synthesized with iron metal and b) to determine the limit of detection (LOD) value of iron metal that can be detected by C-dots. C-dots from avocado peel were prepared by carbonization method. These C-dots emit blue emission color when irradiated with UV lamp at 365 nm. Based on the data analysis results, the range of absorption spectrum of C-dots is from 243 to 327 nm with a peak absorption at a wavelength of 263 nm. When excited at a wavelength of 340 nm, the range of the photoluminescence (PL) spectrum of C-dots is from 360 to 650 nm with a PL peak of 390 nm which corresponds to their blue emission color. According to their absorption spectrum, the energy gap of the C-dots is 3.60 eV and direct. The appearance of O-H and C=O bonds in the FTIR spectrum of K-dots indicated that the surface of C-dots was coated by hydroxyl and carbonyl groups so C-dots have good solubility in water. When C-dots were synthesized with ferric metal, the PL intensity of C-dots quenched by increasing the concentration of ferric metal. The LOD value was evaluated to be 1.24 μM . The quenching of these PL intensity demonstrated that C-dots from avocado peel can be used as sensor for detection of ferric metal ions.

Keywords: Sintesis; K-dots; avocado peel; ferric metal.

PENDAHULUAN

Material karbon nanodots (K-dots) termasuk dalam kelompok nanomaterial yang memiliki ukuran 2 sampai dengan 10 nm, berstruktur amorf, dan berbentuk bola [1,2]. K-dots ditemukan pada tahun 2004 secara tidak disengaja melalui proses pemurnian Single

walled carbon nanotubes (SWNT) [3]. Pada tahun 2006, Sun, dkk menemukan K-dots dengan metode ablasi laser [4]. Sejak saat itu, penelitian fabrikasi dan aplikasi K-dots mengalami perkembangan pesat. Sejauh ini, proses fabrikasi K-dots terbagi atas dua metode, yaitu metode top-down dan bottom-up

[2]. Dalam penelitian ini, proses fabrikasi K-dots dari kulit alpukat menggunakan metode bottom-up, yaitu metode karbonisasi.

Material K-dots memiliki sifat-sifat yang unik, yaitu memiliki fluoresens atau photoluminesens yang tinggi dalam daerah ultraviolet, visible dan dekat inframerah [2,5–7], photostabilitas tinggi [5,7–9] sehingga K-dots dapat digunakan sebagai material sensing. Selain itu material K-dots memiliki sifat-sifat unik yang lain seperti mudah larut dalam air [10], tidak beracun sehingga pemanfaatannya ramah terhadap lingkungan [11], keberadaannya sangat berlimpah di alam sehingga mudah didapatkan [12], dan tahan terhadap *photobleaching* [7,12].

Material K-dots tersusun atas unsur-unsur C, H, N, dan O dengan unsur C dan O memiliki komposisi massa yang besar. Berdasarkan hasil analisis data, perbandingan massa unsur unsur C, H, N dan O masing-masing adalah 53.9%, 2.6%, 1.2%, dan 40.3%. Sedangkan dalam material karbon biasa, perbandingan masaa unsur C, H, N dan O masing-masing 91.7%, 1.8%, 1.8% dan 4.4% s [7,13,14]. Hasil ini menunjukkan bahwa proses pembuatan material K-dots adalah proses untuk mereduksi massa atom karbon menjadi atom oksigen sebagai bagian dari gugus karbonil dan hidroxil [7]. Material K-dots memiliki beberapa kelompok fungsional material seperti *amino, epoxy, ether, carbonyl, hydroxyl and asam karboxylic* [10].

Sejauh ini, K-dots telah berhasil difabrikasi dari beberapa material organik, antara lain kulit semangka [15], bawang putih [16], buah apel [17], buah sirsak [18], kulit sirsak [7] sekam padi [8] beras [9] kulit singkong [19], dan kulit jeruk [20].

Dalam penelitian ini, K-dots difabrikasi dari kulit alpukat dengan metode karbonisasi dan diaplikasikan sebagai material sensor terhadap ion logam besi (Fe^{3+}). Berdasarkan hasil analisis data, K-dots berbasis kulit alpukat dalam larutan ethanol memancarkan warna biru. Ketika diradiasi dengan lampu UV pada 365 nm, puncak serapan dan photoluminesensnya (PL) masing-masing terletak pada 263 dan 390

nm yang mengkonfirmasi keberadaan K-dots dalam pelarut ethanol. Ketika K-dots disintesis dengan logam besi, intensitas PLnya melemah yang mengindikasikan K-dots dapat digunakan sebagai material sensing terhadap logam besi.

METODE PENELITIAN

Material

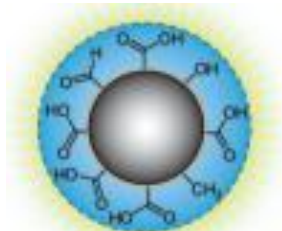
Buah alpukat dibeli di pasar tradisional di Kupang, Propinsi Nusa Tenggara Timur, Indonesia. Bahan-bahan kimia seperti ethanol for analysis (Emsure, Germany), ferric chloride dihydrate (Emsure, Germany), phosphate buffer sulfate (PBS) dibeli dari Sumber Ilmiah Persada di Surabaya dan toko Multiguna di Kota Kupang. Bahan-bahan kimia langsung digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

Peralatan

Pengamatan warna pendaran K-dots menggunakan lampu UV 365 nm, Pengukuran spektrum serapan dan PL masing-masing menggunakan spectrophotometry model JASCO UV-570 dan SHIMADZU RF-6000. Spektrum Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum diukur menggunakan JASCO model FT/IR-4200 Fourier transform infrared spectrophotometry.

Pembuatan Material K-dots dari kulit alpukat.

Fabrikasi material K-dots kulit alpukat dengan metode karbonisasi. Kulit alpukat dibersihkan dan dikeringkan, ditimbang sebanyak 20 gram. Dibakar menggunakan *furnace* selama 20 menit dengan suhu 400°C. Sampel kemudian didiamkan lalu dihaluskan menggunakan mortal. Ditimbang 0,5 gram sampel ditambahkan 5 mL ethanol kemudian disonikasi selama 1 jam dan didinginkan pada suhu ruang selama 10 menit. Sampel yang sudah disonikasi dituangkan dalam tabung sentrifugasi dan ditambahkan 8 mL ethanol untuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit. Setelah itu sampel didiamkan selama 24 jam, kemudian disaring untuk memperoleh K-dots dalam pelarut ethanol. Selanjutnya, K-dots diradiasi dengan lampu UV 365 nm untuk melihat warna pendaran K-dots. K-dots ini diukur spektrum spektrum serapan, photoluminesens, dan FTIR serta disintesis dengan logam besi.



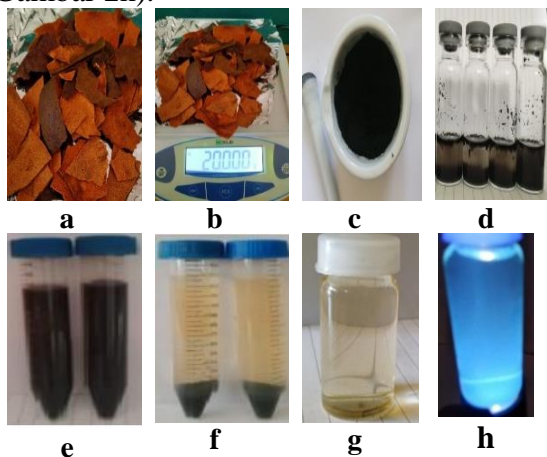
Gambar 1. stuktur molekul K-dots [2,7]

Sintesis K-dots dengan Logam FeCl_3

Volume K-dots $750 \mu\text{M}$ dilarutkan dalam 3 mL ethanol, dan ditambahkan dengan $750 \mu\text{L}$ PBS, kemudian sejumlah volume logam besi dengan variasi konsentrasi ($0\text{--}10 \mu\text{M}$). Selanjutnya sampel-sampel ini dilakukan pengukuran spektrum Photoluminesensnya dan FTIRnya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini digunakan kulit alpukat (Gambar 2a), kemudian ditimbang sebanyak 20 gram (Gambar 2b), dilanjutkan dengan proses karbonisasi menggunakan furnace pada suhu 400°C selama 30 menit dan menghasilkan karbon berwarna hitam (Gambar 2c). Selanjutnya serbuk karbon ditimbang sebanyak 0,5 gram dan dilarutkan dalam ethanol (5 ml) untuk disonikasi selama 1 jam (Gambar 2d). selanjutnya ditambahkan lagi 8 mL ethanol (Gambar 2e) untuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit (Gambar 2f) dan didiamkan selama 24 jam, dan dilanjutkan dengan penyaringan untuk mendapatkan larutan ethanol yang mengandung K-dots (Gambar 2g dan Gambar 2h).

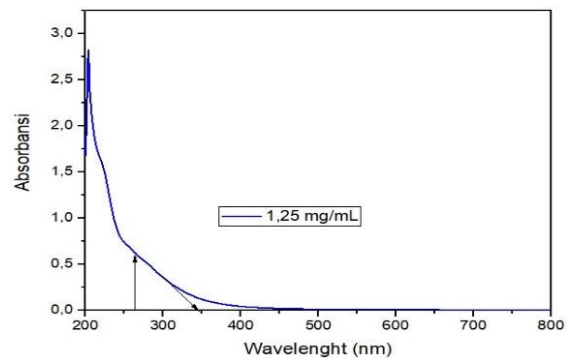


Gambar 2. a) Kulit alpukat, b) Kulit alpukat ditimbang 20 gram, c) Kulit alpukat setelah *annealing*, d) Sampel ditambahkan 5 ml ethanol dan sudah sonikasi, e) Sampel sebelum disentrifugasi, f) Larutan K-dots setelah disentrifugasi, g) Sampel sebelum diradiasi, h) Sampel setelah diradiasi lampu UV 365 nm.

Ketika K-dots diradiasi dengan lampu UV paa 365 nm, K-dots memancarkanb warna emisi biru seperti yang ditunjukkan pada

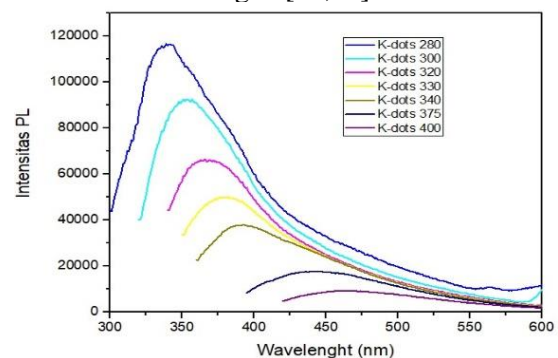
Gambar 2h. Sedangkan Gambar 2g menunjukkan K-dots dalam keadaan tanpa diradiasi dengan lampu UV 365 nm. Hasil ini menunjukkan bahwa K-dots dari kulit alpukat memiliki pendaran berwarna biru. Pendaran material ini dapat digunakan sebagai material sensing dan bioimaging. Warna pendaran biru ini juga sesuai dengan hasil-hasil penelitian sebelumnya [5,7].

Spektrum Serapan, Photoluminesens dan FITR



Gambar 3. Spektrum Serapan K-dots

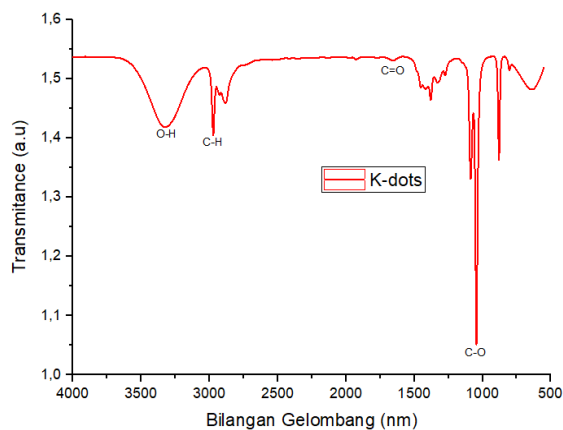
Gambar 3. Menunjukkan spektrum serapan (Abs) K-dots dari kulit alpukat dengan jangkauan spektrum serapannya adalah 243 sampai dengan 400 nm. Puncak serapannya dalam daerah 250 sampai 350 nm tidak terlihat jelas. Hal ini disebabkan oleh distribusi ukuran K-dots tidak homogen [21,22].



Gambar 4. Spektrum PL dengan variasi gelombang eksitasi

Gambar 4 menunjukkan semakin besar panjang gelombang eksitasi, posisi puncak photoluminesens (PL) K-dots bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih panjang yang diikuti dengan menurunnya intensitas PL [2]. Hasil ini merupakan karakteristik umum dari K-dots. Pemilihan Panjang gelombang eksitasi didasarkan pada daerah serapan suatu material [23–25]. Pada Gambar 4, Ketika panjang

gelombang eksitasi $\lambda_{ex}=280$, puncak PLnya terletak 341 nm, pada $\lambda_{ex}=300$ menghasilkan puncak PLnya pada 354 nm, pada $\lambda_{ex}=320$ menghasilkan puncak PLnya pada 368 nm, pada $\lambda_{ex}=330$ menghasilkan puncak PLnya pada 379 nm, pada $\lambda_{ex}=340$ menghasilkan puncak PLnya pada 390 nm, pada $\lambda_{ex}=375$ menghasilkan puncak PLnya pada 439 nm, dan pada $\lambda_{ex}=400$ menghasilkan puncak PLnya pada 461 nm.



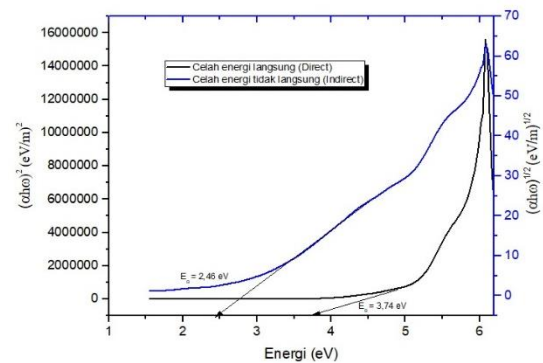
Gambar 5. Grafik FTIR K-dots dari kulit alpukat

Pengujian FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada material K-dots dari kulit alpukat. Berdasarkan Gambar 5, hasil pengukuran FTIR dari K-dots berbasis kulit alpukat terdapat ikatan gugus fungsi O-H pada bilangan gelombang $3315,81\text{ cm}^{-1}$, ikatan C-H pada bilangan gelombang $2970,46\text{ cm}^{-1}$, ikatan C=O pada bilangan gelombang $1623,12\text{ cm}^{-1}$ dan ikatan C-O yang berada pada bilangan gelombang $1044,87\text{ cm}^{-1}$. Adanya gugus O-H dan C=O pada spektrum FTIR tersebut menunjukkan bahwa permukaan K-dots ditutupi oleh gugus hidroksil dan karbonil. Kedua gugus ini yang menyebabkan K-dots larut dalam air.

Celah energi Material K-dots

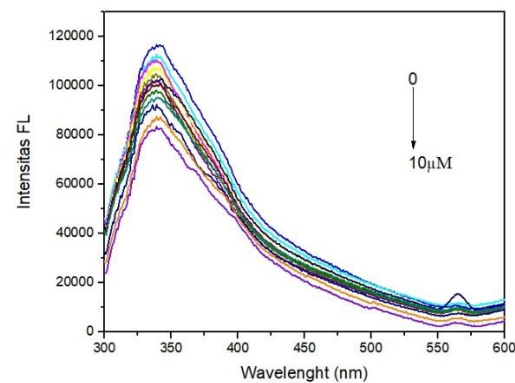
Celah energi adalah energi minimum yang perlukan untuk mengeksitasi sebuah elektron dari pita valensi (PV) ke pita konduksi (PK). Transisi elektron dari PV ke PK dapat terjadi secara langsung (*direct*) atau tidak langsung (*indirect*). Perumusan celah energi untuk transisi langsung dan tidak langsung masing-masing adalah $(\alpha\hbar\omega)^2 = A_d(\hbar\omega - E_g)$

dan $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = A_i(\hbar\omega - E_g)$ [26]. Berdasarkan Gambar 3, Nilai celah energi K-dots adalah 3,60 eV bersesuaian dengan npanjang gelombang pancungnya, yaitu 327 nm. Gambar 6 menunjukkan kurva celah enegi untuk transisi langsung dan tidak langsung. Nilai celah energi langsung dan tidak langsung masing-masing adalah 4,95 eV dan 2,46 eV. Berdasarkan hasil ini, celah energi K-dots berifat *indirect*.



Gambar 6. Spektrum serapan celah energi langsung (direct) dan tidak langsung (indirect)

Sintesis K-dots dengan Logam Fe



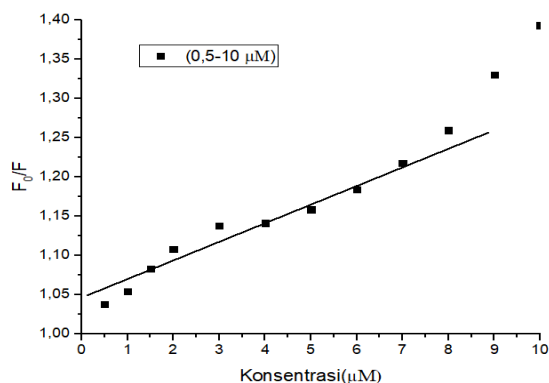
Gambar 7. Spektrum pelemahan PL dari K-dots kulit alpukat yang disintesis dengan logam besi

Gambar 7 menunjukkan spektrum photoluminesens K-dots ketika disintesis dengan logam besi. Berdasarkan Gambar 7, intensitas PL K-dots melemah seiring dengan peningkatan konsentrasi logam besi pelemahan intensitas PL ini sesuai dengan hukum Stern-Volmer. Pelemahan intensitas PL ini menunjukkan bahwa logam besi berfungsi sebagai pelemah (*quencher*) karena terjadi proses perpindahan electron atau energi dari K-dots ke logam besi. Dalam hal ini K-dots

berfungsi sebagai donor dan logam besi berfungsi sebagai akseptor. Pelemahan intensitas PL dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi minimum logam besi yang dapat dideteksi oleh material K-dots.

Penentuan nilai LOD Logam Besi

Berdasarkan Gambar 7 dan persamaan Stern-Volmer $F_0/F = 1 + K_{sv}[Q]$, [6] dengan where K_{sv} adalah konstanta pelemahan atau gradien kurva antara F_0/F terhadap $[Q]$, dan $[Q]$ adalah konsentrasi logam, F dan F_0 masing-masing adalah intensitas PL K-dots sebelum dan sesudah disintesis dengan logam besi, kurva antara F_0/F terhadap $[Q]$ diperoleh seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8. Berdasarkan Gambar 8, nilai LOD yang diperoleh adalah 2,24 μM .



Gambar 8. Grafik $\frac{F_0}{F}$ dengan konsentrasi variasi logam besi

KESIMPULAN

K-dots telah berhasil difabrikasi dari kulit alpukat menggunakan metode karbonisasi yang diikuti dengan proses sonikasi, sentrifugasi dan penyaringan. K-dots berbasis kulit alpukat memancarkan warna biru. Spektrum serapan K-dots dan PL serta FTIRnya mengkonfirmasi keberadaan K-dots dalam pelarut ethanol. Ketika K-dots disintesis dengan logam besi, intensitas PL K-dots melemah seiring dengan peningkatan konsentrasi logam besi. Pelemahan intensitas PL ini menunjukkan bahwa K-dots berbasis kulit alpukat dapat digunakan sebagai material sensing terhadap logam besi.

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 Baker SN, Baker GA. 2010. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**(38): 6726.

3 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): 12736.

4 Sun YP et al. 2006. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **128**(24): 7756.

5 Murugan N, Sundramoorthy AK. 2018. Green synthesis of fluorescent carbon dots from *Borassus flabellifer* flowers for label-free highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} ions. *New J. Chem.* **42**(16): 13297.

6 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.

7 Ngara ZS, Elin A, Ngana FR, Bukit M, Lerrick RI. 2023. Facile Synthesis of Fluorescent Carbon Nanodots From Soursop Peel As a Carbon Source for Ferric Metal Ion Sensor. *Eng. Technol. J.* **08**(10): 2904.

8 Jaya MA, Johannes AZ, Pingak RK, Ngara ZS. Analisis Spektrum Serapan Dan Photoluminesens Karbon Nanodots (K-Dots) Berbasis Sekam Padi Asal Kabupaten Kupang Seminar Nasional Ilmu Fisika dan Terapannya: Peran Ilmu Fisika dan Terapannya dalam Tantangan Global di Era New Normal. Universitas Nusa Cendana, Kupang. pp 102–9.

9 Jaya M, Johanes AZ, Pingak RK, Ngara ZS. 2022. Study on optical properties of carbon nanodots by annealing of rice powder as a carbon source. *J. Phys. Conf. Ser.* **2243**(1): 012103.

10 Roy P, Chen PC, Periasamy AP, Chen YN, Chang HT. 2015. Photoluminescent carbon nanodots: Synthesis,

- physicochemical properties and analytical applications. *Mater. Today*. **18**(8): 447.
- 11 Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R, Sharma GD, Bhardwaj R, Chand S. 2011. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **133**(26): 9960.
- 12 Li H, Kang Z, Liu Y, Lee S-T. 2012. Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **22**(46): 24230.
- 13 Patir K. 2018. Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Selective Detection of Fe³⁺ in Tap Water. *Ijsrst*. **4**(5): 731.
- 14 Miao P, Han K, Tang Y, Wang B, Linc T, Cheng W. 2015. Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications. *Nanoscale*. **7**(5): 1586.
- 15 Zhou J, Sheng Z, Han H, Zou M, Li C. 2012. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. *Mater. Lett.* **66**(1): 222.
- 16 Zhao S, Lan M, Zhu X, Xue H, Ng TW, Meng X, Lee CS, Wang P, Zhang W. 2015. Green Synthesis of Bifunctional Fluorescent Carbon Dots from Garlic for Cellular Imaging and Free Radical Scavenging. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**(31): .
- 17 Mehta VN, Jha S, Basu H, Singhal RK, Kailasa SK. 2015. One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells. *Sensors and Actuators B-chemical*. **213**: 434.
- 18 Ngara ZS, Pasangka B, Ngana FR, Elin A. 2021. Sintesis Material Karbon Nanodots dari Buah Sirsak Dengan Logam Besi Dan Kajian Spektrum Serapannya. *J. Fis. Fis. Sains dan Apl.* **6**(1): 1.
- 19 Nahak, B. M., Pasangka, B, Ngara Z. 2023. Sintesis dan Karakterisasi Karbon Nanodots berbasis Kulit Singkong. *J. Fis. Fis. Sains dan Apl.* **8**(2): 97.
- 20 Maunino MR, Ngara ZS, Pingak RK. 2024. karakterisasi sifat optik dan sintesis karbon nanodots dari kulit jeruk dengan tembaga. *J. Fis. Fis. Sains dan Apl.* **9**(1): 7.
- 21 Saxena M, Sarkar S. 2012. Synthesis of carbogenic nanosphere from peanut skin. *Diam. Relat. Mater.* **24**: 11.
- 22 Xue M, Zhan Z, Zou M, Zhang L, Zhao S. 2016. Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living cell imaging. *New J. Chem.* **40**(2): 1698.
- 23 Ngara ZS, Okada D, Oki O, Yamamoto Y. 2019. Energy Transfer-Assisted Whispering Gallery Mode Lasing in Conjugated Polymer/Europium Hybrid Microsphere Resonators. *Chem. - An Asian J.* **14**(10): 1637.
- 24 Ngara ZS, Yamamoto Y. 2019. Modulation of Whispering Galery Modes from Fluorescent Copolymer Microsphere Resonators by protonation/Deprotonation. *Chem. Lett.* **48**: 607.
- 25 Yamamoto Y, Okada D, Kushida S, Ngara ZS, Oki O. 2017. Fabrication of polymer microspheres for optical resonator and laser applications. *J. Vis. Exp.* (124): .
- 26 Ngara ZS. *Fisika Zat Padat*. Penerbit NEM, Puwokerto. 2023.