

Sintesis dan Karakterisasi Grafena dengan Metode Reduksi Grafit Oksida Menggunakan Pereduksi Zn

Yudha Taufantri, Irdhawati, Ida Ayu Raka, Astiti Asih

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana
Jl. By Pass Ngurah Rai, Kampus Bukit Jimbaran, Bali 80364 Indonesia

Email: irdhawati@unud.ac.id

Received: Desember 2015; Revised: Mei 2016; Accepted: Mei 2016; Available Online: Mei 2016

Abstrak

Grafena merupakan material tipis dan memiliki struktur heksagonal 2D yang sangat menarik untuk dikembangkan. Saat ini penggunaan grafena berpotensi besar dalam berbagai aplikasi, termasuk sebagai adsorben. Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis grafena dari grafit. Selanjutnya grafena digunakan untuk penentuan adsorpsi terhadap dikloro difenil trikloroetana (DDT). Grafena disintesis dengan modifikasi metode Hummer secara hidrotermal menggunakan reduktor Zn. Karakterisasi grafena dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil analisis dengan XRD menunjukkan karakteristik grafena pada sudut 2θ yang terbentuk adalah 23.9369 dengan jarak d-spacing 3.7176 Å, dibandingkan dengan karakteristik grafit oksida pada sudut 2θ yang terbentuk adalah 11.2055 dengan jarak d-spacing 7.8965 Å. Hasil analisis dengan SEM menunjukkan lembaran pada material grafena adalah satu lapis dengan struktur heksagonal planar dan tampak transparan yang terdiri atas *single layer* dan *multi layers*. Uji adsorpsi grafena terhadap DDT dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Visible. Hasil penelitian menunjukkan luas permukaan grafena adalah 46.8563 m²/g. Berat DDT yang terserap oleh satu gram sampel grafena pada waktu kontak 15 menit adalah 7.5859 mg/g. Interaksi adsorpsi ini diduga karena adanya orbital ikatan π - π dan hidrogen pada grafena dan DDT.

Kata kunci: Adsorpsi, dikloro difenil trikloroetana, grafena

Abstract

Graphene is a thin material, has a hexagonal two-dimentional lattice and is considered as an interesting material for adsorption process. Nowadays, graphene has been known as a potential material for diverse application, such as adsorbent. In this study graphene was synthesized from graphite. Furthermore, graphene was applied for adsorption of dichloro diphenyl trichloroethane (DDT). Graphene was synthesized by Hummer's method using hydrothermal and reduced by Zn. The samples were characterized by *Scanning Electron Microscope* (SEM) and *X-Ray Diffraction* (XRD) methods. The results of the XRD showed graphene structure in the 2θ , appeared at 23.9369 with interlayer spacing was about 3.71763 Å, compared with graphite oxide structure in the 2θ appeared at 11.2055 with interlayer spacing was about 7.89649 Å. The results of SEM analysis showed graphene has one layer with planar hexagonal structure and seems transparent whose *single layer* and *multi layers*. The graphene adsorption was analyzed by using the UV-Visible spectrophotometer. The results indicated the surface area of graphene was shown as 46.8563 m²/g. The amount of DDT adsorbed by graphene during 15 minutes was 7.5859 mg/g. This adsorption mechanism of DDT and graphene might be due to π - π and hydrogen interactions.

Keywords: Adsorption, dichloro diphenyl trichloroethane (DDT), graphen1.

DOI: <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v2i1.2233>

1. PENDAHULUAN

Kemajuan teknologi saat ini menyebabkan banyaknya pengembangan material kimia dalam berbagai disiplin ilmu. Salah satu material baru yang berkembang akhir-akhir ini adalah grafena. Grafena memiliki susunan atom berkerangka heksagonal yang mirip sarang lebah dan membentuk satu lembaran setipis satu atom. Secara eksperimental, alotropi karbon ini ditemukan tahun 2004 pada lapisan terluar dari karbon (Novoselov *et al.*, 2004). Salah satu karakteristik yang paling menarik dari grafena adalah susunan atom karbon sangat teratur dan hampir sempurna. Kisi grafenatersusun atas dua lapisan atom karbon yang memiliki ikatan σ . Terrones *et al.*, (2010) menyatakan bahwa setiap atom karbon pada lapisan ini memiliki orbital π . Berdasarkan sifatnya yang unik ini, grafena telah banyak digunakan secara luas dalam pengembangan material nanokomposit untuk aplikasi yang berbeda seperti superkapasitor (Stoller *et al.*, 2008), sensor (Ang *et al.*, 2008), solar panel (Wang *et al.*, 2008), dan sebagai adsorben (Xu *et al.*, 2012). Meski telah banyak penelitian mengenai aplikasi grafena, di Indonesia masih belum banyak dilakukan pengembangan material ini.

Secara umum metode sintesis grafena seperti metode penumbuhan grafena dari silikon karbida (SiC) serta *Chemical Vapor Deposition* (CVD) pada logam Ni dan Cu dinilai kurang efisien dan membutuhkan biaya yang relatif mahal, sehingga dikembangkan metode sintesis sederhana yang mampu memproduksi grafena secara murah dan berskala besar. Metode sintesis yang digunakan ini adalah hasil dari modifikasi metode Hummer (Hummers dan Offeman, 1958) yaitu metode reduksi grafit oksida (GO). Metode reduksi GO telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti untuk mendapatkan grafena dengan sifat yang lebih unggul. Stankovich *et al.*, (2007) menggunakan senyawa hidrazin hidrat dan Shin *et al.*, (2008) menggunakan larutan 150 mM NaBH₄. Penggunaan senyawa N₂H₄ dan NaBH₄ dianggap berbahaya karena sifatnya yang beracun sehingga dikembangkan penelitian lebih lanjut untuk memilih agen pereduksi lain. Zn dipilih sebagai agen pereduksi dalam sintesis grafena karena memiliki banyak keunggulan yaitu tidak berbahaya, tidak

beracun, dan dapat bereaksi dalam kondisi asam maupun basa.

Dalam penelitian ini, grafena hasil sintesis dimanfaatkan sebagai adsorben untuk senyawa dikloro difenil trikloroetana (DDT). Adsorben grafena dipilih dan dijadikan bahan penyerap karena stabilitas kimia yang baik, besar luas permukaan yang spesifik, distribusi ukuran pori yang besar, dan kelayakannya dalam produksi yang besar (Xu *et al.*, 2012).

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Furnace Thermo Scientific, wadah es, pH meter ATC tipe pH-009, termometer Alla France, labu ukur, pipet volume, pipet tetes, pengaduk magnetik, gelas ukur, gelas beaker, erlenmeyer, botol semprot, corong, kertas saring Whatman 41, timbangan analitik Galaxy 160 Ohaus, cawan porselen, teflon dan wadah stainless steel, ultrasonic cleaner Krisbow, centrifuge Health H-C-8, instrumen X-Ray Diffraction (XRD) Philips Analytical, Scanning Electron Microscope (SEM) FEI Inspect S550, dan spektrofotometer UV-Visible Variant DMS 80. dikloro difenil trikloroetana (DDT) 99% (*1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane*) (Aldrich), serbuk grafit (Merck), natrium nitrat 99.3% (Merck), asam sulfat 98% (Merck), kalium permanganat (Merck), hidrogen peroksida (Merck), asam klorida (Merck), etanol 96% (Brataco), serbuk Zn (Merck), metilen biru (Merck), dan akuades.

Sintesis Grafena

Proses sintesis grafena dilakukan dengan menggunakan modifikasi metode Hummer. Sebanyak 2 gram serbuk grafit dilarutkan dalam 98 mL H₂SO₄ 98%, kemudian 4 gram NaNO₃ ditambahkan saat proses pengadukan berlangsung selama 1 jam. Penambahan 8 gram KMnO₄ dilakukan secara bertahap ke dalam campuran setelah pengadukan berlangsung 2 jam. Selama 4 jam temperatur dijaga pada rentang suhu 20-0 °C. Campuran diaduk perlahan sampai berubah menjadi warna hitam kehijauan. Proses pengadukan dilanjutkan selama 20 jam pada suhu 35 °C. Setelah 24 jam pengadukan, campuran berubah warna menjadi coklat muda. Campuran dicuci dengan akuades sebanyak 200 mL dan diaduk selama 1 jam. Untuk menghilangkan sisa KMnO₄, campuran ditambahkan 20 mL H₂O₂ 30%. Selanjutnya campuran disentrifugasi dan dilanjutkan dengan proses pencucian dengan

80 mL HCl dan akuades secara berulang dengan tujuan menetralkan pH dan mengurangi sisa ion SO_4^{2-} . Untuk mengetahui apakah ion SO_4^{2-} telah habis dan pH menjadi netral diuji dengan pH meter dan kertas laksus. Jika pH telah netral maka campuran dikeringkan pada suhu 110 °C selama 12 jam untuk mendapatkan lembaran grafitoksida.

Sebanyak 40 mg grafit oksid ditambahkan 40 ml akuades dan diaduk selama 1 jam untuk mendapatkan larutan yang homogen, kemudian dilakukan ultrasonikasi pada pancaran gelombang ultrasonik 50/60 Hz selama 90 menit. Grafit oksida direduksi dengan penambahan 08 gram Zn dan 10 mL HCl 35%, kemudian diaduk selama 1 jam. Setelah 1 jam pengadukan, larutan ditambahkan lagi 10 mL HCl 35% dan diikuti proses pengadukan selama 5-30 menit, kemudian dicuci dengan menggunakan akuades dan HCl 5%. Proses pencucian dilakukan berulang kali menggunakan akuades sampai pH campuran menjadi netral. Hasil endapan pada proses pencucian dimasukkan ke dalam teflon kecil di dalam tabung *stainless steel* dan dipanaskan dalam tanur pada suhu 160 °C selama 18 jam.

Karakterisasi Grafena

Sampel grafena dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) pengamatan difraksi sinar x pada sudut $2\theta = 5^{\circ}$ - 90° dengan $\lambda \text{ Cu-K}\alpha$ 154060 Å. Pengamatan morfologi grafena dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dengan tegangan sebesar 10.000 KV.

Penentuan Luas Permukaan Grafena dengan Metilen Biru

Sebanyak 0002 gram grafenadimemasukkan ke dalam erlenmenyer 50 mL, kemudian ditambahkan 200 mL larutan metilen biru 2 ppm dan diaduk dengan pengaduk magnetik (Kipling dan Wilson 1960). Larutan disaring dan diukur

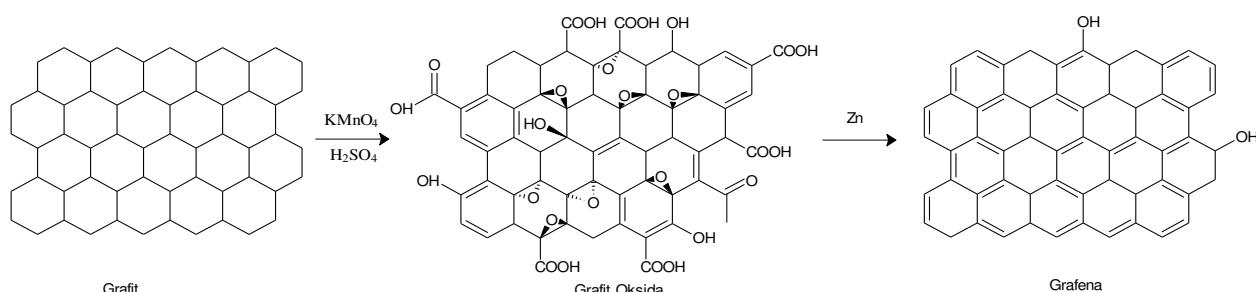
absorbansinya pada panjang gelombang antara 500-750 nm untuk menentukan panjang gelombang maksimum. Selanjutnya pengukuran adsorban dilakukan pada panjang gelombang maksimum untuk mendapatkan berat teradsorpsi maksimum (mg/g).

Adsorpsi Dikloro Difenil Trikloroetana (DDT) oleh Grafena

Sebanyak masing-masing 2 mili gram sampel grafena dimasukkan ke dalam 3 buah erlenmenyer 50 mL, kemudian ditambahkan 10 mL larutan DDT dalam etanol dengan konsentrasi 6 ppm. Selanjutnya masing-masing larutan diaduk dengan pengaduk magnetik dengan variasi waktu 5, 15, dan 30 menit. Campuran disaring dalam setiap waktu tertentu dan filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis jumlah DDT yang tersisa dengan metode spektrofotometri UV-Visible.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi oksidasi pada sintesis grafena dilakukan untuk menghasilkan grafit oksida kemudian direduksi menjadi grafena dengan menggunakan agen pereduksi Zn. Reaksi oksidasi berlangsung dalam suasana asam menghasilkan campuran berwarna coklat tua. Adanya perubahan warna dari hijau tua pekat menjadi coklat tua yang terjadi akibat reaksi antara grafit, H_2SO_4 , dan KMnO_4 menunjukkan indikasi bahwa proses oksidasi grafit telah dimulai. *Graphite Intercalation Compound* (GIC) terbentuk dari grafit sehingga lebih mudah untuk dioksidasi. Selama proses ini, beberapa gugus fungsi seperti gugus fenol, gugus epoksi, gugus keton, gugus karboksil, dan gugus karbonil terbentuk pada karbon (Shao et al., 2012). Gugus fungsi ini menyebabkan material bersifat sangat hidrofilik dan mudah terkelupas menjadi grafit oksida.



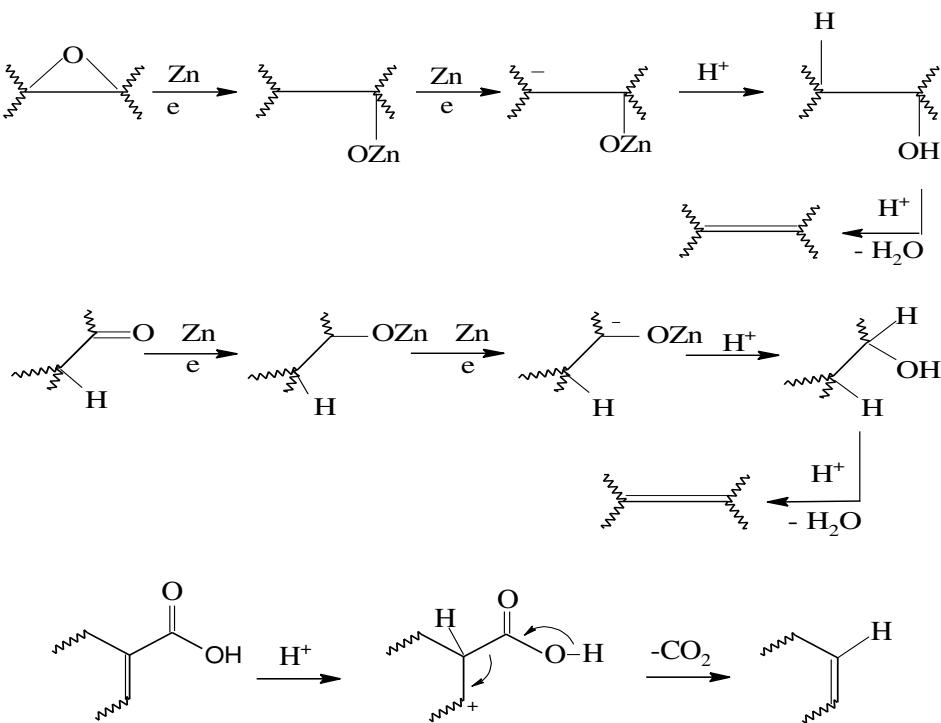
Gambar 1. Reaksi oksidasi grafit menjadi grafit oksida

Reduktor Zn dalam reaksi reduksi grafit oksida berfungsi untuk mengembalikan cacat struktural pada kisi karbon dengan mengembalikan konjugasi π dan untuk menghilangkan gugus fungsi. Gugus epoksi membentuk gugus hidroksi akibat reaksi Zn dengan HCl. Gugus hidroksi juga dihasilkan pada saat reduksi gugus karbonil. Adanya gugus hidroksi pada kondisi asam menyebabkan terlepasnya hidrogen dan menghasilkan olefin. reduksi grafena oksida pada Gambar 2.

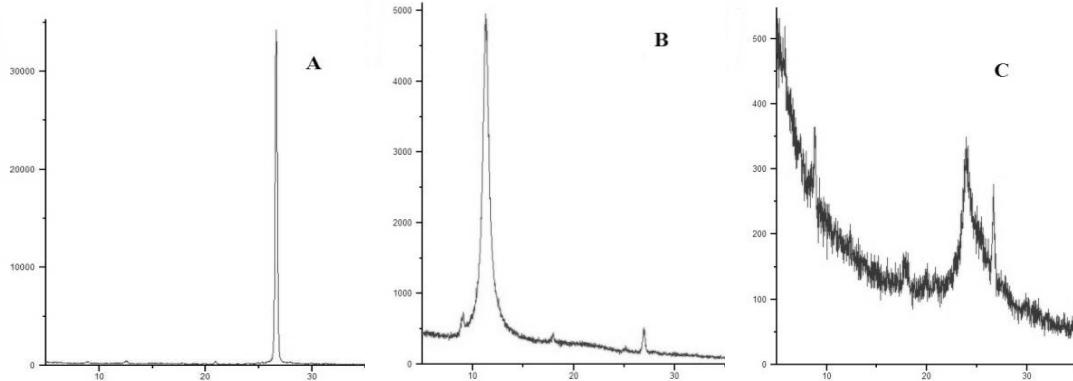
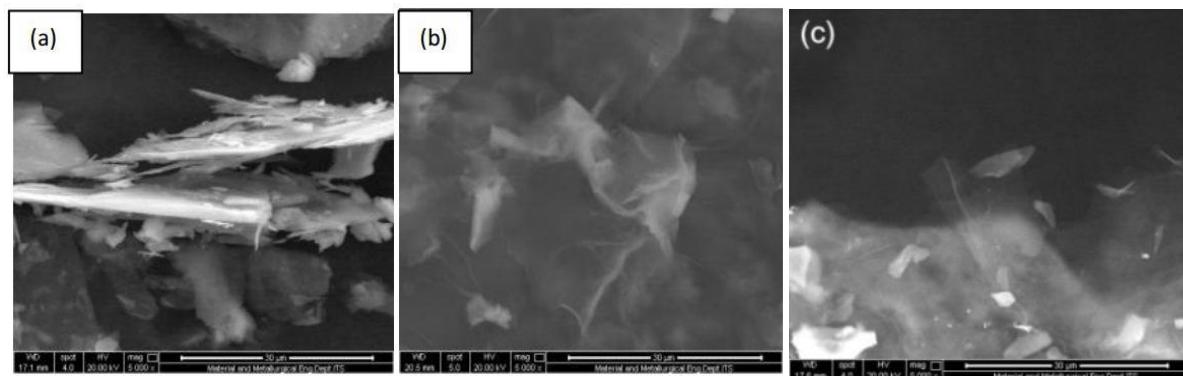
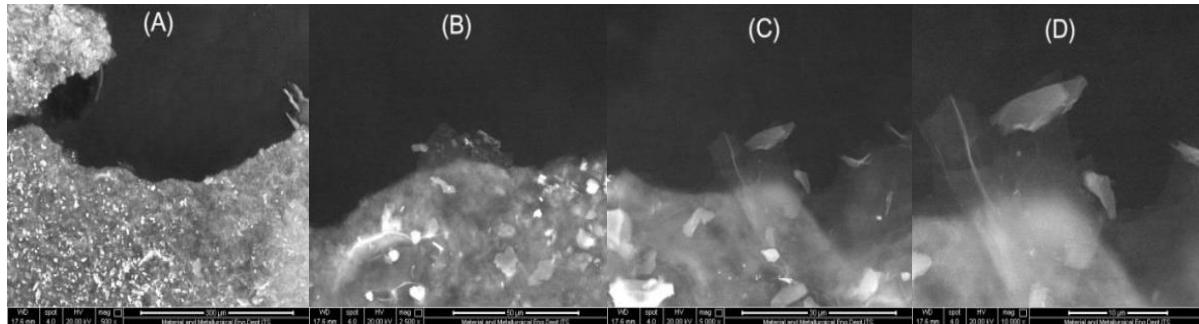
Pengamatan hasil uji sintesis grafena dilakukan menggunakan XRD dengan difraksi sinar x pada sudut $2\theta = 5^\circ$ - 90° dan λ Cu-K α 1.54060 Å. Pada ambar 3A dapat diamati puncak grafit yang muncul adalah 26.5872 dengan d-spacing 3.3527 Å. Pada grafit oksida (3B) membentuk puncak baru yaitu 11.2055 dengan d-spacing 7.8965 Å. Adanya perubahan pola sudut XRD yang bergeser ke arah kiri lebih rendah menunjukkan terjadinya perubahan material sifat kristalinitas grafit oksida menjadi berkurang. Pelebaran jarak antar lapisan dari grafit sebesar 3.3527 Å menjadi grafit oksida sebesar 7.8965 Å terjadi karena terbentuknya gugus fenol, gugus epoksi, gugus keton, gugus karboksil, dan

gugus karbonil. Penambahan molekul H₂O dan gugus oksigen juga menyebabkan grafit oksida memiliki d-spacing yang lebih lebar. Gambar difraktogram grafit, grafit oksida, dan grafena ditunjukkan pada Gambar 2.

Pola XRD grafena (Gambar 3C) hasil proses reduksi menunjukkan puncak yang muncul adalah 23.9369 dengan d-spacing 3.7176 Å. Perubahan jarak d-spacing ini menunjukkan bahwa proses reduksi grafit oksida telah berjalan dengan baik. Pergeseran sudut 2 θ ke arah kanan terjadi pada saat transformasi grafit oksida menjadi grafena yang disebabkan oleh hilangnya gugus fenol, gugus epoksi, gugus keton, gugus karboksil, dan gugus karbonil pada grafit oksida karena proses reduksi. Hasil difraktogram grafena menunjukkan bahwa material cenderung berubah menjadi amorf atau tingkat kristalinitasnya berkurang. Dari pola XRD pada grafena dapat diamati bahwa terdapat puncak lain di sebelah puncak grafena yang teridentifikasi sebagai puncak grafit. Puncak grafit ini memiliki sudut 26.6644 dengan d-spacing 3.3432 Å. Pola puncak grafit muncul disebabkan karena grafit oksida pada saat proses reduksi tidak bereaksi dan menjadi pengotor pada material grafena.



Gambar 2. Mekanisme reduksi grafena oksida dengan Zn (Dey *et al.*, 2012)

**Gambar 3.** Hasil XRD (A) grafit, (B) grafit oksida, dan (C) grafena**Gambar 4.** Morfologi (A) grafit, (B) grafit oksida (Junaidi, 2014), dan (C) grafena dengan perbesaran 5000 kali**Gambar 5.** Hasil SEM grafena perbesaran (A) 500 kali, (B) 2500 kali, (C) 5000 kali, dan (D) 10000 kali

Pengamatan morfologi grafena diuji dengan SEM. Di bawah ini disajikan gambar morfologi grafit, grafit oksida, dan grafena. Gambar morfologi grafit dan grafit oksida diambil dari penelitian Junaidi (2014), sedangkan gambar morfologi grafena didapat dari proses sintesis dengan agen pereduksi Zn. Pada gambar 4 dapat diamati bahwa terjadi perubahan morfologi grafit setelah mengalami reaksi oksidasi dan reduksi. Bentuk grafit

(Gambar 4A) adalah serpihan kasar dengan ukuran yang bervariasi. Grafit oksida (Gambar 4B) berbentuk lembaran-lembaran berlipat, sedangkan grafena (4C) berbentuk lembaran yang lebih tipis dari grafit oksida. Lembaran grafena terdiri dari satu lapis struktur heksagonal planar sehingga tampak agak transparan yang terdiri atas *single layer* dan *multi layer*.

Pengamatan grafena pada ambar 5D menunjukkan lembaran grafena yang menekuk ke dalam dan pada perbesaran 500 kali (Gambar 5A) tampak adanya pola bintik atau pengotor. Pola bintik yang muncul ini menandakan proses pencucian pada tahap reduksi grafit oksida kurang bersih yang mengakibatkan masih tersisanya grafit yang tidak bereaksi saat direduksi. Gambar perbesaran material grafena.

Adsorpsi DDT oleh Grafena

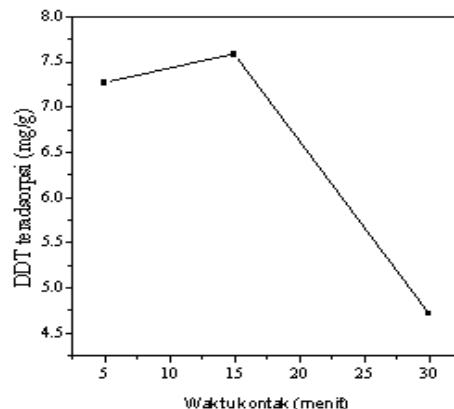
Hasil perhitungan luas permukaan spesifik adsorben pada grafena sebesar $468563 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan menggunakan persamaan:

$$S = \frac{Xm \cdot N \cdot a}{Mr} \quad (4.2)$$

Dengans merupakan luas permukaan grafena (m^2/g), Xm merupakan berat adsorbat teradsorpsi (mg/g), N merupakan bilangan Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a merupakan luas penutupan oleh 1 molekul metilen biru ($197 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), dan Mr merupakan massa molekul relatif metilen biru (320.5 g/mol).

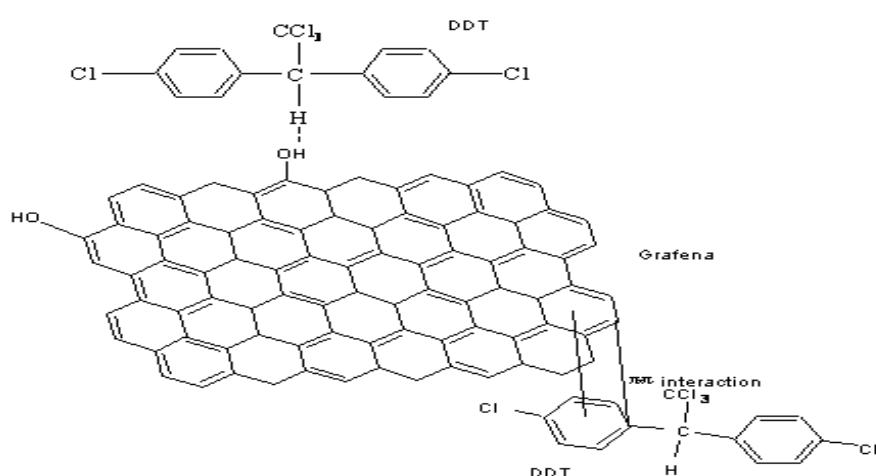
Dari Gambar 6 terlihat jumlah DDT yang terserap pada waktu kontak 15 menit meningkat dari waktu kontak 5 menit dan menurun setelah diinteraksikan pada waktu kontak 30 menit. Waktu kontak 15 menit menunjukkan waktu optimum adsorpsi dengan penyerapan DDT tertinggi sebesar 759 mg/g. Hasil ini mengindikasikan bahwa penyerapan tidak berlangsung secara maksimal karena sedikitnya situs aktif seperti gugus hidroksil yang tersisa akibat proses hidrotermal. Kandungan air pada grafena menurun pada

pemanasan dengan suhu 160°C . gambar grafik waktu setimbang adsorpsi grafena.



Gambar 6. Waktu setimbang adsorpsi grafena terhadap DDT

Proses adsorpsi ini terjadi berdasarkan mekanisme molekul organik dengan ikatan rangkap C=C atau cincin benzena pada permukaan grafena. DDT memiliki elektron π yang berinteraksi dengan elektron π grafena sehingga bergabung membentuk ikatan elektron $\pi-\pi$ (Xu *et al.*, 2012). Skema interaksi grafena dengan DDT dapat dilihat pada Gambar 7. DDT dan grafena memiliki cincin benzena, hal ini menunjukkan bahwa ikatan utama yang terjadi pada penyerapan DDT oleh grafena adalah karena interaksi $\pi-\pi$. Beberapa gugus fungsi pada grafena yang tersisa selama proses reduksi dengan Zn seperti gugus hidroksil yang mengandung $-\text{OH}$ membentuk ikatan hidrogen dengan atom hidrogen pada DDT. Dua jenis interaksi kimia ini bertanggung jawab dalam proses adsorpsi DDT oleh grafena.



Gambar 7. Skema nteraksi katan lektron $\pi-\pi$ dan hidrogen antara DDT dan Grafena

4. SIMPULAN

Sintesis grafena dilakukan dengan metode reduksi grafit oksida (GO) dengan reduktor Zn melalui proses hidrotermal. Hasil pengujian dengan XRD menunjukkan karakteristik grafena pada sudut 2θ yang terbentuk adalah sebesar 23.9369° dengan jarak d-spacing sebesar 3.7176 \AA . Hasil pengujian SEM menunjukkan lembaran pada material grafena terdiri dari satu lapis struktur heksagonal planar yang tampak agak transparan. Luas permukaan grafena adalah $46.8563 \text{ m}^2/\text{g}$. Berat DDT yang terserap oleh satu gram sampel grafena adalah 7.5859 mg/g .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Laboratorium Penelitian Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana dan Laboratorium Kimia Material Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan dukungan untuk melakukan penelitian sintesis grafena.

DAFTAR PUSTAKA

- Ang PK, Chen W, Wee AT, Loh KP. 2008. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor. *J. Am. Chem. Soc.* 130(44): 14392-14393.
- Dey RS, Hajra S, Sahu RK, Raj RC, Panigrahi MK. 2012. A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide. *Chem. Comm.* 48(12): 1787-1789.
- Hummers WS, Offeman RE. 1958. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80(6): 1339-1339.
- Junaidi M. 2014. Pengaruh Variasi Waktu Ultrasonikasi dan Waktu Tahan Proses Hydrothermal Terhadap Struktur dan Konduktivitas Elektrik Material Graphene Hasil Sintesis dengan Metode Hydrothermal. *Skripsi*, Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Kipling JJ, Wilson RB. 1960. Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas. *J. App. Chem.* 10(3): 109-113.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva LI, Firsov AA. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 303(10): 666.
- Shao G, Lu Y, Wu F, Yang C, Zeng F, Wu Q. 2012. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *J. Mater. Sci.* 47(10): 4400-4409.
- Shin HJ, Kim KK, Benayad A, Yoon SM, Park HK, Jung IS, Jin MH, Jeong HK, Kim JM, Choi JY, Lee YH. 2008. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride its effect on electrical conductance. *Adv. Func. Materials.* 19(2): 1987-1992.
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheet via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 45(7): 1558-1565.
- Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. 2008. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.* 8(10): 3498-3502.
- Terrones AR, Botello-Mendez AR, Campos-Delgado J, Lopez-Urias F, Vega-Cantu YI, Rodriguez-Macias FJ, Elias AL, Munoz-Sandoval E, Cano-Marquez AG, Charlier J, Terrones H. 2010. Graphene and graphite nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*. 5(4): 351-372.
- Wang X, Zhi L, Mullen K. 2008. Transparent conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 8(1): 323-327.
- Xu J, Wang L, Zhu Y. 2012. Decontamination of bisphenol a from aqueous solution by graphene adsorption. *Langmuir*. 28(22): 8418-8425.
- Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. 2010. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 22(46): 3906-3924.

