Sintesis dan Karakterisasi Karbon Dot (CDots) Berbahan Dasar Kulit Jeruk untuk Mendeteksi Ion Logam Berat Fe^{3+}

Ismawati Putri[1]*, Mochamad Zainuri[1], Isnaeni[2]
[1]*Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Indonesia*
[2]*Badan Riset dan Inovasi Nasional, Indonesia*

ABSTRACT
Water pollution due to contamination by heavy metal ions is a serious problem for clean water supply for various purposes. Detection of heavy metal ions in water can be performed using photoluminescence detection methods. This method requires fluorescent materials that can be used as a detection system. Carbon Dots (CDots) are carbon-based fluorescent nanomaterials that are biocompatible, non-toxic, and sensitive to heavy metal ions, making them a potential replacement for semiconductor quantum dots. CDots are less than 10 nm in size with a quasi-spherical zero-dimensional shape. CDots can be synthesized from materials containing carbon, such as orange peels. CDots from orange peels are synthesized using microwave irradiations for 10 minutes at a power of 600 W. CDots are characterized by Tranmission Electron Microscope, raman spectroscopy, ultraviolet visibl spectroscopy, and photoluminescence to determine their structure and optical properties. Characterizations result show that CDots were successfully synthesized. CDots were applied to detect Fe^{3+} heavy metal ions at concentrations of 10, 20, 30, 40, and 50 ppm. Detections result showed a decrease in fluorescence intensity is due to the interaction between heavy metal ions and the surface functional groups of CDots. Detections of heavy metal ions using photoluminescence method is cos-effective and provides rapid detection results.

ABSTRAK
Pencemaran air akibat kontaminasi ion logam berat merupakan salah satu masalah yang serius terhadap pasokan air bersih untuk berbagai macam kepentingan. Pendeteksian adanya ion logam dalam air dapat dilakukan dengan menggunakan metode deteksi fotoluminesensi. Metode ini memerlukan bahan fluoresensi yang dapat digunakan sebagai sistem detektor. Karbon Dot (CDots) memerlukan nanomaterial fluoresensi berbasis karbon yang bersifat biokompatibel, non-toksik, dan sensitif terhadap ion logam berat sehingga dapat digunakan untuk menggantikan semikonduktor *quantum dots*. CDots berukuran kurang dari 10 nm dengan bentuk kuasi-bola nol dimensi. CDots dapat disintesis dari material yang mengandung unsur karbon di dalamnya, contohnya adalah kulit jeruk. CDots dari kulit jeruk disintesis menggunakan metode iradiasi gelombang mikro selama 10 menit dengan daya 600 W. CDots di karakterisasi *Transmission Electron Microscope*, *raman spectroscopy*, *Ultraviolet Visible* (UV-Vis), dan fotoluminesensi untuk mengetahui struktur dan sifat optiknya. Dari hasil karakterisasi menunjukkan bahwa CDots telah berhasil disintesis. CDots diaplikasikan untuk mendeteksi ion logam berat Fe^{3+} dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm. Hasil deteksi menunjukkan adanya penurunan intensitas fluoresensi seiring dengan meningkatnya konsentrasi ion logam berat. Penurunan intensitas fluoresensi disebabkan oleh adanya interaksi antara ion logam berat dengan gugus fungsi permukaan CDots. Pendeteksian ion logam berat dengan menggunakan metode deteksi fotoluminesensi memerlukan biaya yang murah dengan hasil deteksi yang deteksi yang cepat.

KONTAK
puputisma98@gmail.com

KATA KUNCI
Ion Logam Berat, Karbon Dot, Kulit Jeruk

PENDAHULUAN

Pencemaran air merupakan salah satu ancaman global yang serius terhadap pasokan air bersih untuk berbagai macam keperluan. Salah satu kontributor utama pada kasus pencemaran air adalah kontaminasi ion logam berat yang disebabkan oleh tingginya kadar logam berat yang dilepaskan industri ke lingkungan. Pencemaran air akibat kontaminasi ion logam berat dapat berisiko pada kesehatan masyarakat dan merusak ekosistem (Sawitri *et al.*, 2019). Peneliti di dunia telah mengembangkan berbagai teknik untuk mendeteksi ion logam berat, seperti *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS), elektrokimia, elektroforesis kapiler, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy* (ICP-MS), dan *Surface Plasma Resonance* (Lewa & Isnaeni, 2020). Namun, teknik tersebut memerlukan instrumen yang besar, biaya

pengujian yang mahal, serta memakan waktu. Untuk menggantikan teknik yang rumit ini, terdapat teknik deteksi optik yang sederhana, cepat, dan murah. Metode deteksi optik memanfaatkan sistem pendaran yang dapat diterapkan untuk mendeteksi ion logam berat. Saat ini nanomaterial merupakan bahan fluoresensi utama yang digunakan untuk metode deteksi optik. Contoh nanomaterial yang dapat digunakan adalah nanomaterial semikonduktor quantum dots seperti ZnO (Repp, Weber and Erdem, 2016), ZnSe (Zhou *et al.*, 2020), CdS (Huang *et al.*, 2013), dan CdSe (Wang *et al.*, 2012). Namun, material tersebut bersifat toksik dan berbahaya bagi lingkungan.

Karbon dot (CDots) merupakan nanomaterial fluoresensi nol dimensi berbentuk kuasi bola dengan hibridisasi sp^2/sp^3 (Tuerhong, Yang and Xue-Bo, 2017; Batool *et al.*, 2022). CDots berukuran kurang dari 10 nm dengan gugus fungsi dipermukaannya (Batool *et al.*, 2022). CDots dapat disintesis dari material yang mengandung atom karbon di dalamnya. CDots pertama kali ditemukan pada tahun 2004 pada saat pemurnian *carbon nanotubes* berdinding tunggal (Putro, Roza and others, 2018). Sejak pertama kali ditemukan, CDots menarik banyak perhatian karena memiliki sifat optik yang baik (Zuo *et al.*, 2016), sifat fluoresensi yang baik (Khan *et al.*, 2018), stabilitas kimia yang baik (Batool *et al.*, 2022), biokompatibilitas (Zu *et al.*, 2017), ramah lingkungan, dapat diproduksi dengan biaya yang rendah, dan toksisitas yang rendah. Keunggulan tersebut menjadikan CDots banyak dimanfaatkan sebagai penghantar obat (Calabrese *et al.*, 2021), *bio-imaging* (Song, Zhu and Yang, 2014), sensor (Lewa and Isnaeni, 2020), fotokatalis (Haryadi, Purnama and Wibowo, 2018), sel surya (Gao *et al.*, 2020), dan aplikasi lain di bidang elektronika dan fotonika. CDots dapat disintesis menggunakan dua metode, yaitu metode *buttom-up* dan metode *top-down*. Metode *buttom-up* merupakan metode sintesis dengan menggunakan atom-atom atau partikel membentuk material berukuran nano, meliputi teknik iradiasi gelombang mikro, hidrotermal, pirolisis, dekomposisi termal, solvotermal, dan *plasma treatment* (Landa *et al.*, 2022). Metode *top-down* merupakan metode sintesis dengan cara memecah partikel berukuran besar menjadi partikel berukuran nano, meliputi laser ablasi, *arc-discharge*, dan elektrokimia (Landa *et al.*, 2022).

Secara garis besar, dalam penelitian ini menggunakan kulit jeruk (*Citrus sinensis*) sebagai bahan dasar CDots. Berdasarkan kemudahan sintesis, CDs disintesis menggunakan metode *buttom-up* dengan teknik iradiasi gelombang mikro. Teknik iradiasi gelombang mikro memiliki kelebihan yaitu menggunakan energi yang lebih rendah, distribusi temperatur yang homogen, prosesnya cepat, dan kondisi yang lebih ringan (Putro, Roza and others, 2018; Landa *et al.*, 2022). Hasil sintesis CDots kemudian diaplikasikan untuk mendeteksi ion logam berat Fe^{3+} dengan menggunakan metode deteksi optik fotoluminesensi.

METODOLOGI

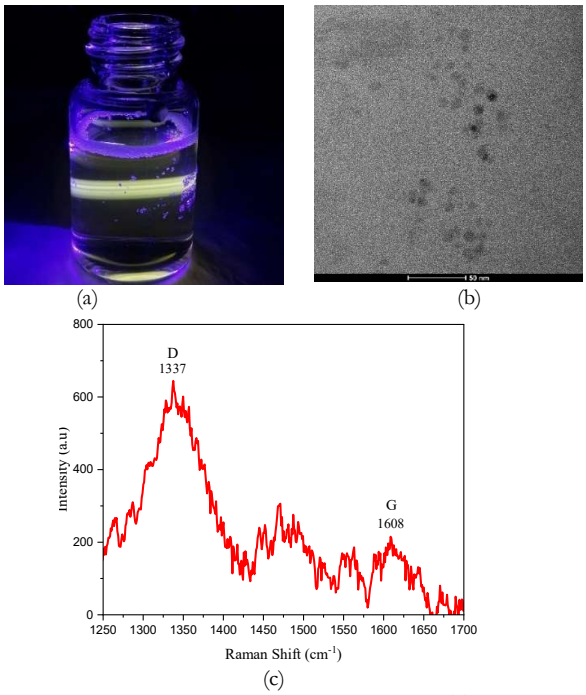
CDs berbahan dasar kulit jeruk (*Citrus sinensis*) dengan teknik iradiasi gelombang mikro. Kulit jeruk dibersihkan menggunakan air ledeng kemudian dicuci menggunakan akuades. Pengotor pada kulit jeruk dicuci menggunakan HCl 1M dan akuades hingga pH netral. Kulit jeruk kemudian dikeringkan dengan suhu ruang selama 24 jam. 50-gram kulit jeruk dimasukkan ke dalam *microwave* dengan daya 600-Watt selama 10 menit. Kulit jeruk kemudian dihaluskan menggunakan mortir dan dilarutkan dengan 100 ml akuades. Larutan kulit jeruk dihomogenisasi dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Larutan kulit jeruk yang telah homogen disaring menggunakan kertas saring "*whatman*" dengan ukuran pori 2,5 μm. Setelah proses penyaringan, larutan dilewatkan pada *syringe filter* dengan ukuran pori 0,22 μm untuk menghilangkan gugus karbon yang besar. Larutan yang telah tersaring disinari dengan laser UV untuk mengetahui pendaran yang terjadi pada larutan. Munculnya pendaran menunjukkan bahwa CDots telah terbentuk.

CDots yang telah terbentuk diaplikasikan untuk mendeteksi ion logam berat Fe^{3+}. Logam berat *Ferric Nitrate Nanohydrate* 98% ($Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$) dilarutkan dalam akuades dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm. Untuk menguji selektivitas CDots dalam mendeteksi ion logam berat, 200 μL ion logam berat Fe^{3+} ditambahkan pada 500 μL CDots. Ion logam berat dan CDots yang telah dicampurkan diuji fotoluminesensinya dengan panjang gelombang eksitasi 420 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

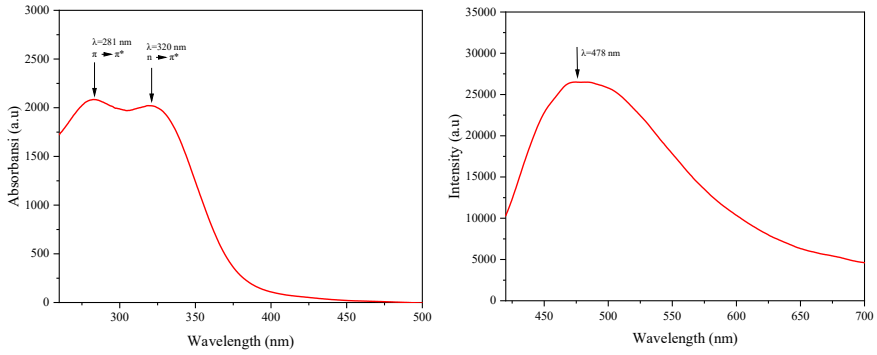
CDots berbahan dasar kulit jeruk telah berhasil disintesis dengan teknik iradiasi gelombang mikro. Pendaran warna kuning yang dihasilkan CDots ketika disinari dengan laser UV menunjukkan bahwa CDots telah berhasil disintesis (Gambar 1a). Hasil karakterisasi TEM (*Transmission Electron Microscope*) juga mengonfirmasi bahwa CDots berbahan dasar kulit jeruk (*Citrus sinensis*) telah berhasil disintesis (Gambar 1b). Hasil karakterisasi TEM menunjukkan bahwa CDots yang telah disintesis rata-rata berukuran 6 nm dengan bentuk kuasi bola yang seragam. Hal tersebut sesuai dengan penelitian terdahulu yang menyatakan bahwa CDots berukuran kurang dari 10 nm. Selain itu dilakukan karakterisasi *raman spectroscopy* untuk mengetahui struktur dari CDots. Dari hasil karakterisasi

raman spectroscopy, CDots memiliki dua puncak karakteristik yang dapat diamati (Gambar 1c). Puncak pertama berada pada *raman shift* 1337 cm^{-1} (pita D), puncak ini muncul akibat adanya cacat pada CDots yang disebabkan oleh gangguan pada ikatan sp^3 CDots yang bersifat tidak teratur atau *amorf* (Atchudan *et al.*, 2023). Puncak kedua berada pada *raman shift* 1608 cm^{-1} (pita G), puncak ini muncul karena adanya sifat grafitik dari CDots terkait hibridisasi sp^2 dalam kisi heksagonal 2 dimensi (Atchudan *et al.*, 2023).



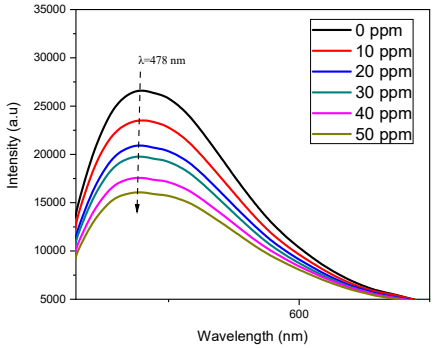
Gambar 1. Hasil pendaran CDots ketika disinari laser UV 450 nm (a), hasil karakterisasi Transmission Electrone Microscope (b), dan hasil karakterisasi raman spectroscopy (c)

CDots dikarakterisasi UV-Vis (*Ultraviolet Visible*) untuk mengetahu spektrum absorbansinya. Spektrum absorbansi pada CDots menunjukkan adanya dua puncak serapan yang dapat terindentifikasi (Gambar 2a). Puncak serapan pada panjang gelombang 281 nm menunjukkan adanya transisi elektron π→π* dari inti (*core*) CDots. Sedangkan, puncak serapan pada panjang gelombang 320 nm menunjukkan adanya transisi elektron n→π* dari permukaan (*surface*) CDots. Selain itu, CDots dikarakterisasi fotoluminesensi untuk mengetahui intensitas pendarannya. Dari hasil karakterisasi fotoluminesensi diperoleh intensitas tertinggi pada panjang gelombang 478 nm ketika disinari dengan laser UV 420 nm (Gambar 2b). Munculnya pendaran disebabkan oleh adanya fenomena eksitasi dan dieksitasi elektron ketika terkena sinar UV. Elektron akan bertransisi dari pita valensi ke pita konduksi, kemudian elektron akan kembali mengisi kekosongan yang semula ditinggalkan. Hal tersebut menyebabkan adanya pelepasan energi berupa emisi gelombang elektromagnetik (Putro, Roza and others, 2018).



Gambar 2. Hasil karakterisasi Ultraviolet Visible (UV-Vis) (a) dan hasil karakterisasi fotoluminesensi

CDots diaplikasikan untuk mendeteksi ion logam berat Fe^{3+}. Proses pendeteksian menggunakan spektrofotometer fotoluminesensi dengan panjang gelombang 420 nm. Hasil deteksi menunjukkan penurunan intensitas fluoresensi ketika CDots ditambahkan dengan ion logam berat Fe^{3+}. Semakin tinggi konsentrasi ion logam berat Fe^{3+} yang ditambahkan menyebabkan intensitas fluoresensi semakin menurun (Gambar 3). Menurunnya intensitas fluoresensi disebabkan oleh adanya interaksi antara ion logam berat Fe^{3+} dengan gugus fungsi permukaan CDots yang dapat menyebabkan pemadaman fluoresensi (Atchudan *et al.*, 2023).



Gambar 3. Hasil pendeteksian CDots dalam mendeteksi ion logam berat Fe^{3+}

KESIMPULAN

CDots berbahan dasar kulit jeruk (*Citrus sinensis*) telah berhasil disintesis dengan teknik iradiasi gelombang mikro. CDots dapat diaplikasikan untuk mendeteksi ion logam berat Fe^{3+} dengan menggunakan metode deteksi optik fotoluminesensi. Hasil deteksi menunjukkan penurunan intensitas fluoresensi seiring dengan meningkatnya konsentrasi ion logam berat Fe^{3+} yang ditambahkan ke dalam CDots. Proses pendeteksian ion logam berat menggunakan metode deteksi optik menghasilkan pembacaan yang cepat dengan biaya yang murah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada kelompok penelitian Laser Proses dan Spektroskopi (LPS), Pusat Riset Fotonik, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) yang telah memberikan dana dan izin penelitian.

REFERENSI

Atchudan, R. *et al.* (2023) 'Natural nitrogen-doped carbon dots obtained from hydrothermal carbonization of chebulic myrobalan and their sensing ability toward heavy metal ions', *Sensors*, 23(2), p. 787.

Batool, M. *et al.* (2022) 'Metal ion detection by carbon dots—a review', *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(4), pp. 756–767.

Calabrese, G. *et al.* (2021) 'Carbon dots: an innovative tool for drug delivery in brain tumors', *International Journal of Molecular Sciences*, 22(21), p. 11783.

Gao, N. *et al.* (2020) 'Application of carbon dots in dye-sensitized solar cells: a review', *Journal of Applied Polymer Science*, 137(10), p. 48443.

Haryadi, H., Purnama, M.R.W. and Wibowo, A. (2018) 'C dots derived from waste of biomass and their photocatalytic activities', *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(4), pp. 594–599.

Huang, D. *et al.* (2013) '"Turn-on" fluorescent sensor for Hg2+ based on single-stranded DNA functionalized Mn: CdS/ZnS quantum dots and gold nanoparticles by time-gated mode', *Analytical chemistry*, 85(2), pp. 1164–1170.

Khan, A. *et al.* (2018) *Nanocarbon and its composites: preparation, properties and applications*. Woodhead Publishing.

Landa, S.D.T. *et al.* (2022) 'Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots', *Iscience*, 25(2).

Lewa, I.W.L. and Isnaeni, I. (2020) 'Enhancing sensitivity of carbon dots as Fe ion sensor using time-resolved photoluminescence technique', *Journal of Nanoparticle Research*, 22(9), p. 252.

Putro, P.A., Roza, L. and others (2018) 'Karakterisasi Sifat Optik C-Dots dari Kulit Luar Singkong Menggunakan Teknik Microwave', *Jurnal Teknologi Technoscientia*, pp. 128–136.

Repp, S., Weber, S. and Erdem, E. (2016) 'Defect evolution of nonstoichiometric ZnO quantum dots', *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(43), pp. 25124–25130.

Sawitri, D. *et al.* (2019) 'Synthesis of carbon dots from organic waste as heavy metal ions detector sensor', in *Third International Seminar on Photonics, Optics, and Its Applications (ISPhOA 2018)*, pp. 155–161.

Song, Y., Zhu, S. and Yang, B. (2014) 'Bioimaging based on fluorescent carbon dots', *Rsc Advances*, 4(52), pp.

27184–27200.
Tuerhong, M., Yang, X.U. and Xue-Bo, Y.I.N. (2017) 'Review on carbon dots and their applications', *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(1), pp. 139–150.
Wang, T. *et al.* (2012) 'Enhanced electrochemiluminescence of CdSe quantum dots composited with graphene oxide and chitosan for sensitive sensor', *Biosensors and Bioelectronics*, 31(1), pp. 369–375.
Zhou, J. *et al.* (2020) 'ZnSe quantum dot based ion imprinting technology for fluorescence detecting cadmium and lead ions on a three-dimensional rotary paper-based microfluidic chip', *Sensors and Actuators B: Chemical*, 305, p. 127462.
Zu, F. *et al.* (2017) 'The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications', *Microchimica Acta*, 184, pp. 1899–1914.
Zuo, P. *et al.* (2016) 'A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots', *Microchimica Acta*, 183, pp. 519–542.