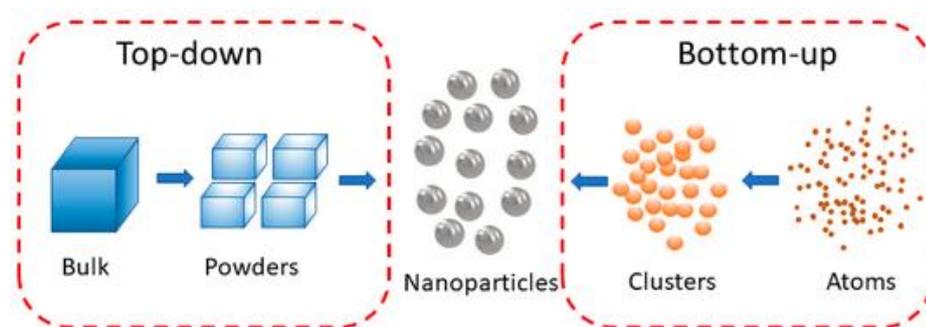


## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Karbon Dots

Karbon dots (Cdots) merupakan material karbon yang berukuran kurang dari 10 nm, berdimensi 0 (*zero dimension*) dan memiliki kemampuan memancarkan fluoresensi (Sun and Lei, 2017). Material tersebut pertama kali ditemukan selama pemurnian dari *single-walled carbon nanotube* (SWNT) melalui proses elektroforensis oleh Xu dkk (2004). Carbon dots berstruktur amorf seperti bola, memiliki kerangka karbon  $sp^2$ , dan permukaannya dilapisi dengan kelompok yang mengandung oksigen, polimer, atau spesies lainnya (Bao *et al.*, 2015). Cdots memiliki berbagai keunggulan sifat seperti pancaran fotoluminisensi yang tinggi, mudah larut dalam air, tidak beracun dan ketersediaan bahan baku material yang sangat melimpah di alam (H. Li *et al.*, 2012).

Cdots yang bersifat fluoresens memiliki aplikasi yang luas yaitu menjadi bio-imaging, *nanocarrier* untuk *drug delivery*, diagnostik medis, deteksi analit, biosensor, sensor optik dan elektrokimia, fotokatalis dan lain sebagainya (Sagbas and Sahiner, 2018). Cdots dapat dibuat dengan dua metode sintesis yaitu *top-down* dan *bottom-up*. Rute pada sintesis metode *top-down* mensintesis karbon dots dengan cara memecah rantai karbon besar (*bulk materials*) menjadi karbon berukuran sangat kecil (nanopartikel). Metode sintesis yang termasuk ke dalam kategori *top-down* diantaranya ablasi laser, elektrokimia, plasma treatment dan *arc-discharge*. Rute sintesis pada metode *bottom-up* dengan mensintesis karbon dots dari molekul material mentah (*raw materials*). Metode sintesis yang termasuk ke dalam kategori *bottom-up* diantaranya metode pemanasan sederhana, *microwave*, hidrotermal, ultrasonik dan oksidasi asam (Sahu *et al.*, 2012).



**Gambar 2** Sintesis pendekatan top-down dan bottom-up (Lu *et al.*, 2020)

Metode sintesis yang berbeda menyebabkan perbedaan inti karbogenik (*carbogenic core*) dan struktur permukaan (*surface structure*) dari Cdots. Perbedaan karakteristik Cdots berkaitan dengan komposisi, luminesensi, fungsionalisasi, biokompatibilitas, pasivasi permukaan dan sebagainya.

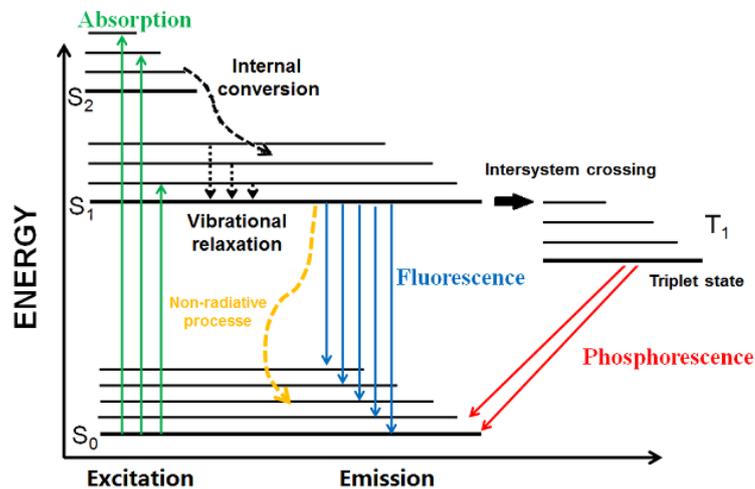
## 2.2 Fluoresensi

### 2.2.1 Prinsip Kerja dan Jenis Pancaran

Luminesensi merupakan fenomena fisika berupa pancaran cahaya dari suatu bahan yang tidak panas. Pancaran cahaya tersebut dapat disebabkan oleh radiasi pengion (radioluminesensi), pemberian termal (termoluminesensi), reaksi kimia (kemiluminesensi), energi listrik (elektroluminesensi), proses mekanik (mekanoluminesensi) dan energi foton dari cahaya (fotoluminesensi). Fotoluminesensi sendiri terbagi menjadi 2 jenis, yaitu fluoresensi dan fosforesensi. Fluoresensi merupakan jenis fotoluminesensi yang disebabkan adanya mekanisme singlet-singlet relaksasi elektronik (panjang hidup tipikal: nanodetik) sedangkan fosforesensi merupakan fotoluminesensi yang disebabkan karena triplet-singlet relaksasi elektronik (panjang hidup tipikal: milidetik sampai jam).

Fluoresensi cukup menarik perhatian karena dapat dimanfaatkan sebagai sensor yang baik dengan waktu respon yang singkat dan biaya yang diperlukan untuk membuatnya tidak mahal. Berbagai macam bahan sudah dikembangkan dan dimanfaatkan sebagai sensor fluoresensi dengan

keunggulan tersendiri dan dapat digunakan dengan baik (Sun and Lei, 2017). Pada penelitian ini akan disintesis fluoresensi berbasis carbon dots.



**Gambar 3** Proses terjadinya fluoresensi

Prinsip munculnya fluoresensi yaitu ketika sebuah sampel dipaparkan secara langsung dengan cahaya laser, sampel tersebut akan menyerap energi foton dari cahaya. Serapan energi tersebut menyebabkan elektron dari material melompat ke keadaan elektronik yang lebih tinggi kemudian kembali ke keadaan dasar dengan melepaskan energi. Energi tersebut dapat berupa panas atau cahaya. Cahaya yang terpancarkan tersebut yang disebut fluoresensi. Intensitas fluoresensi dapat dianalisis dengan menggunakan spektrometer dimana cahaya yang dipancarkan (fluoresensi) akan difokuskan terhadap lensa kemudian diuraikan pada spektrometer dan dianalisis detektor.

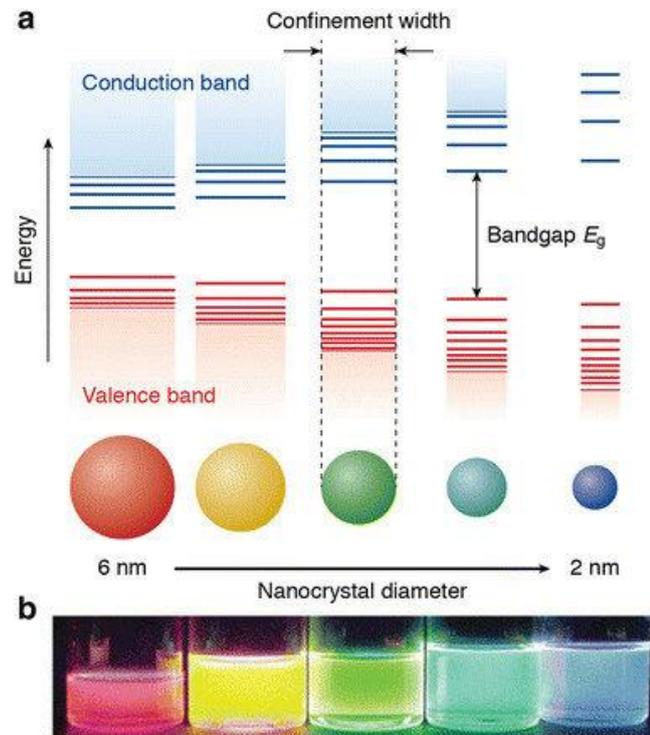
### 2.2.2 Quantum Yield Karbon Dots

*Quantum Yield* (QY) merupakan jumlah perbandingan intensitas fluoresensi yang dihasilkan oleh material Cdots dengan absorbansi yang diserap. Semakin besar intensitas fluoresensi yang diproduksi, maka semakin besar pula QY Cdots. Menurut Gonçaves (2013), mekanisme fluoresensi pada nanopartikel bergantung pada 2 faktor utama yakni *surface state defect* atau perubahan keadaan permukaan, dan *quantum confinement* atau kurungan kuantum. *Surface state defect* atau perubahan keadaan permukaan akan

diikuti oleh perubahan sifat optik pada nanopartikel seperti intensitas fluoresensi, panjang gelombang eksitasi, dan radiasi. Hal ini terjadi karena nanopartikel hanya terdiri dari sejumlah kecil atom yang sebagian besar terdapat di permukaan sehingga setiap perubahan pada permukaan akan mempengaruhi sifat nanopartikel.

Pada teori *quantum confinement*, dijelaskan bahwa seluruh partikel terkurung dalam band gap yang dibentuk oleh orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (Krishna and Friesner, 1991). Ketika partikel semakin mengecil maka energi gap antara 2 orbital tersebut semakin besar yang menyebabkan elektron pada orbital HOMO membutuhkan lebih banyak energi untuk tereksitasi menuju orbital LUMO. Saat terjadi eksitasi, elektron menjadi relaks dan kembali ke *ground state* dengan mengemisikan cahaya. Dengan begitu, dapat disimpulkan bahwa energi gap menentukan panjang gelombang emisi dari nanopartikel (Nirmal and Brus, 1999).

Terdapat berbagai material berbasis karbon yang memiliki sifat fluoresensi diantaranya *graphene quantum dots* (GDs), nanodiamonds (NDs), dan carbon dots (Cdots). Semua material tersebut dibedakan berdasarkan strukturnya. Nanodiamond terdiri atas ikatan karbon hibridisasi  $sp^3$  pada bagian inti dan terdapat atom karbon dengan struktur grafitik pada bagian kulit. GDs dan carbon dots mengandung atom karbon dan memiliki berbagai gugus fungsi. GDs memiliki struktur seperti grafin sedangkan carbon dots memiliki struktur seperti bola. GDs memiliki ukuran rata-rata 20 nm dan tersusun atas beberapa lapisan grafin dua dimensi yang memiliki struktur kristalin, sedangkan carbon dots memiliki ukuran rata-rata kurang dari 10 nm tersusun atas karbon  $sp^2$  dan  $sp^3$  dengan struktur amorphous. Dibandingkan material berfluoresensi lainnya, carbon dots memiliki berbagai keunggulan diantaranya memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dan *low toxic* (Liu *et al.*, 2019).



**Gambar 4** *Quantum confinement carbon dots*

### 2.3 Metode *Microwave Irradiation*

Metode gelombang mikro merupakan salah satu metode *bottom-up* yang cukup sering digunakan. Gelombang mikro adalah gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 300 MHz dan 300 GHz dalam jarak 1 m ke 1 mm. Pendekatan melalui metode gelombang mikro telah berperan penting dalam proses preparasi sampel dikarenakan dapat mempermudah dan mempercepat proses sintesis suatu material. Reaktor gelombang mikro domestik dan industri umumnya dioperasikan dengan 2,45 GHz dengan panjang gelombang 12,2 cm dan energi  $1,02 \times 10^{-5}$  eV (Jacob, Chia and Boey, 1995).

Metode gelombang mikro menyediakan energi yang intensif untuk memutuskan ikatan kimia suatu substrat sehingga metode ini secara efektif dapat mempersingkat waktu reaksi dan memberikan pemanasan homogen yang menghasilkan ukuran Cdots yang seragam (Tang *et al.*, 2012), mengurangi konsumsi energi dan hasil yang lebih baik dengan mencegah aglomerasi pada pembentukan partikel (Iravani *et al.*, 2014). Prinsip dari

metode gelombang mikro adalah menggetarkan molekul Cdots. Proses vibrasi menyebabkan rantai-rantai karbon mengalami penyusunan ulang menjadi partikel Cdots sehingga hasilnya tidak banyak mengurangi kadar air dalam larutan dan tidak akan dihasilkan Cdots berupa gel (Rahmayanti, Aji and Sulhadi, 2015).

**Tabel 2** Keunggulan dan kelemahan metode sintesis C-Dots

Metode	Keunggulan	Kelemahan	Referensi
Laser Ablation	Proses yang bebas kontaminasi dan hasil samping sedikit	-	(Nguyen <i>et al.</i> , 2015);
	-	Operasi yang rumit; sulit untuk mengontrol ukuran	(Min, 2018); (Kim <i>et al.</i> , 2017)
Elektrokimia	Hasil yang tinggi (yield), kemurnian yang tinggi, murah.	-	(Sharma and Das, 2019)
	-	Operasi yang rumit; proses pemurnian yang panjang	(Min, 2018)
Arc Discharge	Produk yang dihasilkan memiliki cacat yang rendah	<i>Quantum yield</i> rendah	(Prasad, 2019)
Hidrotermal	Murah, ramah lingkungan dan tidak beracun	Ukuran agak sulit dikontrol	(Wang and Hu, 2014b)
	Prosesnya sederhana dan efisien	-	(Khan <i>et al.</i> , 2020)
Microwave	Cepat, murah dan ramah lingkungan; Sederhana, efisien dan prosesnya sebentar.	-	(Wang and Hu, 2014b); (Gu <i>et al.</i> , 2016b)
	-	Membutuhkan energi yang cukup besar	(Min, 2018)

Interaksi *microwave* dapat dibagi menjadi 3 tipe berdasarkan jenis material, yaitu material *transparent* (transparan), *opaque* (konduktor) dan *absorption*. *Transparent* adalah material yang dapat menyerap *microwave* namun sangat kecil. Contoh material ini adalah benda nonlogam dan sebagian besar polimer. *Opaque* adalah material yang akan memantulkan *microwave*, tidak ada yang terserap ke dalam material. Contoh material *opaque* adalah logam dan *alloy*. *Absorption* adalah material yang dapat menyerap *microwave* hingga batas tertentu. Contoh material *absorption* adalah air (Yang and Park, 2019).

Pada *microwave irradiation*, pemanasan medium dilakukan dengan 2 mekanisme, polarisasi dipol (*dipole polarization*), dan *ion conduction*. *Microwave irradiation* dapat digunakan dalam proses sintesis kimia karena reaktan yang digunakan dalam reaksi kimia memiliki berbagai molekul polar, contohnya air, alkohol, dan asam karboksil. Pada kondisi normal, molekul-molekul ini berada dalam keadaan yang gerakannya tidak teratur. Ketika reaktor *microwave* memancarkan frekuensi gelombang yang tinggi, medan energi *microwave* berulang kali berubah dengan jumlah ratusan juta kali per detik, kutub positif dan negatif berada dalam frekuensi yang sama. Sebagai gantinya, gerakan molekular mengalami perubahan dari semula orbit gerakannya tidak teratur menjadi getaran frekuensi tinggi yang teratur, sehingga menghasilkan tabrakan, gesekan dan ekstrusi sedemikian rupa yang berakibat energi kinetik dari *microwave* diubah menjadi energi panas (Yang and Park, 2019). Proses ini berlangsung cepat, sehingga metode *microwave irradiation* dikenal sebagai metode yang cepat, sederhana, murah, tidak beracun, dan ramah lingkungan.

## 2.4 Kualitas Air Minum

Air minum adalah air yang melalui proses pengolahan atau tanpa pengolahan yang memenuhi syarat kesehatan dan dapat langsung diminum (Permenkes No.492/2010). Menurut WHO (2011) kualitas air minum merupakan penentu kesehatan bagi lingkungan, karena air sangat penting bagi kehidupan dan mampu mentransmisikan penyakit pada suatu negara bahkan ke

seluruh benua. Diperkirakan setiap tahun terjadi 4,6 miliar insiden penyakit yang diturunkan dari air utamanya kolera yang mengakibatkan 2,2 juta kematian. Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/MENKES/PER/IV/2010 tentang Persyaratan Kualitas Air Minum, air minum aman bagi kesehatan apabila memenuhi persyaratan fisika, mikrobiologis, kimiawi dan radioaktif yang dimuat dalam parameter wajib dan parameter tambahan (Permenkes RI, 2010). Adapun persyaratan air minum dalam memenuhi kriteria mutu baik secara fisika, kimia, maupun mikrobiologi ditunjukkan secara rinci melalui Tabel 3 sebagai berikut:

**Tabel 3** Kriteria wajib mutu air secara fisika, kimia, dan mikrobiologi

No	Jenis Parameter	Satuan	Kadar Maksimum
1	Fisika		
	Bau		Tidak berbau
	Warna	TCU	15
	Total zat padat terlarut (TDS)	Mg/L	500
	Kekeruhan	NTU	5
	Rasa		Tidak berasa
	Suhu	°C	Udara $\pm 3$
2	Mikrobiologi		
	E. Coli	/100 mL	0
	Total bakteri koliform	/100 mL	0
3	Kimiawi		
	Arsen	mg/L	0,01
	Fluorida	mg/L	1,5
	Total kromium	mg/L	0,05
	Kadmium	mg/L	0,003
	Nitrit (sebagai NO <sub>2</sub> -)	mg/L	3
	Nitrat (sebagai NO <sub>3</sub> -)	mg/L	50

Sianida	mg/L	0,07
Selenium	mg/L	0,01
Aluminium	mg/L	0,2
Besi	mg/L	0,3
Kesadahan	mg/L	500
Khlorida	mg/L	250
Mangan	mg/L	0,4
pH		6,5-8,5
Seng	mg/L	3
Sulfat	mg/L	250
Tembaga	mg/L	2
Amonia	mg/L	1,5
Merkuri	mg/L	0,001
Nikel	mg/L	0,07
Timbal	mg/L	0,01
Uranium	mg/L	0,015
Sodium	mg/L	200
Barium	mg/L	0,7

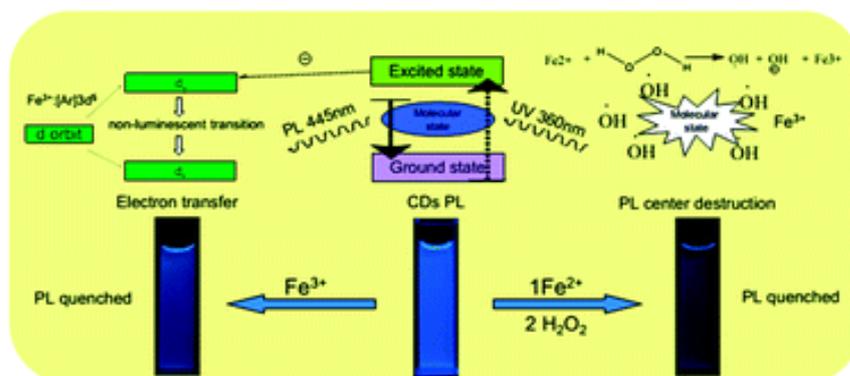
## 2.5 Deteksi Ion Logam Berat dengan Karbon Dots

Logam berat (*heavy metals*) merupakan sekelompok material logam yang memiliki densitas kimia rendah dan dikategorikan berbahaya jika masuk ke dalam tubuh makhluk hidup (Tekaya *et al.*, 2013). Logam berat memiliki massa atomik antara 63,5-200,6 g/mol. Logam berat memiliki densitas lebih dari 5 gr/cm<sup>3</sup>. Selain bersifat racun, logam berat juga tidak dapat terurai, dan mudah menyebar. Logam berat masuk dalam organisme makhluk hidup melalui rantai makanan sehingga dapat memperburuk kesehatan organisme yang memakannya (Turdean, 2011). Sifat beracun muncul akibat ikatan logam dengan gugus thiol dari protein sehingga ketika memasuki sel

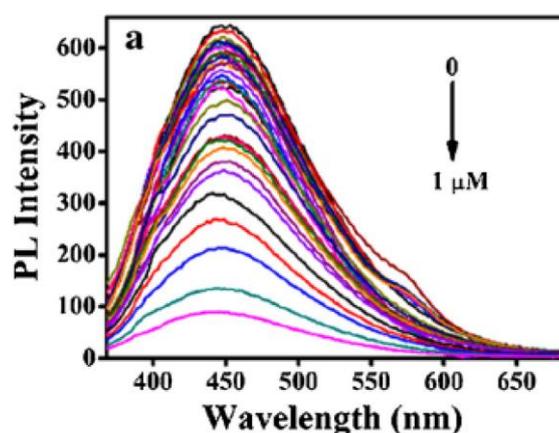
organisme, mampu mengubah siklus hidup sel-sel dalam tubuh (Bagal-Kestwal *et al.*, 2008).

Logam-logam tertentu dapat sangat berbahaya jika ditemukan dalam konsentrasi tinggi. Namun, logam berat juga berguna dalam proses kehidupan. Beberapa logam berat seperti besi, kobalt, seng, copper, dan mangan dibutuhkan makhluk hidup dalam kondisi yang rendah (Valko, Morris dan Cronin, 2005). Logam berat seperti kadmium, timbal, arsenic, merkuri dan kromium dianggap sebagai senyawa yang berbahaya walaupun hanya dalam konsentrasi yang rendah (Bagal-Kestwal *et al.*, 2008). Mekanisme toksisitas logam berat adalah melalui penghambatan kinerja enzim, stress oksidatif, dan mengganggu metabolisme antioksidan dari dalam tubuh (Gumpu *et al.*, 2015).

Pengaplikasian Cdots sebagai sensor ion logam bekerja berdasarkan penurunan emisi fotoluminesens Cdots saat diberikan analit (ion logam). Penurunan emisi fotoluminesens atau yang disebut juga pemadaman (*quenching*) disebabkan oleh proses transfer muatan. Gambar di bawah adalah skema yang menunjukkan mekanisme fluoresensi sensor ion  $\text{Fe}^{3+}$  yang bekerja berdasarkan penurunan emisi Cdots. Mekanisme penurunan emisi dalam Cdots dapat berupa *dynamic quenching* dan *static quenching*. *Static quenching* dalam Cdots terjadi ketika interaksi terjadi antara analit dan Cdots yang mengarah pada pembentukan kompleks kondisi dasar yang bersifat nonfluoresens. Dalam kasus ini, pembentukan kompleks keadaan dasar akan mengubah spektrum serapan Cdots. Adanya kenaikan suhu dapat menurunkan stabilitas kondisi dasar kompleks yang menyebabkan berkurangnya efek penurunan statis (Molaei, 2020).



**Gambar 5** Pemadaman Pendaran Carbon dots oleh Ion Fe (Song *et al.*, 2014)



**Gambar 6** Grafik Penurunan Intensitas Fluoresensi oleh Ion Logam Berat (Sciortino, Cannizzo and Messina, 2018)

*Dynamic quenching* mengacu pada mekanisme penurunan emisi dimana keadaan tereksitasi dari Cdots kembali ke keadaan dasar sebagai akibat dari tabrakan antara Cdots dan *quencher* oleh mekanisme transfer muatan. Dibandingkan dengan *static quenching*, pada *dynamic quenching* tidak ada perubahan dalam spektrum serapan Cdots yang dapat dideteksi dan penurunan hanya memengaruhi keadaan tereksitasi dari Cdots. Selanjutnya, waktu hidup Cdots akan berubah dengan ada dan tidak adanya analit. Peningkatan suhu dapat menyebabkan peningkatan efek *dynamic quenching*. (Zu *et al.*, 2017). Mekanisme penambahan kation logam berat seperti Pb<sup>2+</sup> dalam larutan Cdots akan menurunkan intensitas pendaran karena terjadi koordinasi antara kation dengan gugus fungsi yang ada pada permukaan

Cdots yang dapat menyebabkan transfer energi elektron non radiasi sehingga menurunkan pendaran (Devi *et al.*, 2018).

## 2.6 *Limit of detection*

Tantangan utama pada pengembangan Cdots sebagai detektor yaitu nilai limit deteksi (LoD). Pada penelitian terdahulu, nilai limit deteksi belum mencapai titik batas ambang kadar logam berat pada air minum, sehingga tidak dapat diimplementasikan sebagai kendali mutu. Limit deteksi (LoD) adalah konsentrasi atau jumlah terkecil dari suatu analit dalam sampel yang dapat terdeteksi (Torowati and Galuh, 2014). Limit deteksi juga merupakan parameter uji batas terkecil dari suatu alat atau instrument untuk mengukur sejumlah analit tertentu (Sumarno and Kusumaningtyas, 2018). Perhitungan nilai limit deteksi bergantung pada analisis yang dilakukan dengan menggunakan instrumen atau tidak. Analisis tanpa menggunakan instrumen biasanya dilakukan dengan mendeteksi analit dalam sampel yang diencerkan secara bertahap. Analisis menggunakan instrumen biasanya ditentukan dengan mengukur respon blanko beberapa kali kemudian selanjutnya ditentukan simpangan baku.

Analisis limit deteksi tanpa menggunakan alat/instrument dapat dilakukan dengan memanfaatkan fenomena PL *quenching* pada sampel Cdots. Sampel Cdots memiliki intensitas fluoresensi pada jumlah tertentu. Penambahan suatu bahan/ material pada sampel Cdots tersebut akan membuat intensitas fluoresensi menurun. Pada pendeteksian ion logam, fenomena PL *quenching* dapat terjadi karena adanya afinitas antara gugus fungsi yang dimiliki permukaan Cdots dengan ion logam yang hendak dideteksi. Interaksi ini menghasilkan sebuah kompleks non-fluoresensi yang mengakibatkan penurunan intensitas fluoresensi (Murugan *et al.*, 2019).

Fenomena PL *quenching* dapat dianalisis menggunakan suatu persamaan yaitu persamaan Stern-Volmer. Dari persamaan Stern-Volmer dapat diperoleh informasi tentang deaktivasi keadaan tereksitasi pada Cdots dengan memasukkan *quencher* (dalam penelitian ini adalah ion logam) dan

mengamati intensitas fluoresensi sebagai fungsi dari konsentrasi *quencher* (Gehlen, 2020). Persamaan Stern-Volmer adalah sebagai berikut:

$$F_0/F = K_{sv} [X] + 1 \quad (1)$$

Dimana  $F_0$ : Intensitas fluoresensi sebelum penambahan logam,  $F$ : Intensitas fluoresensi setelah penambahan logam,  $K_{sv}$ : Slope dan  $X$  : Konsentrasi logam yang digunakan. Dari persamaan Stern-Volmer tersebut dapat diperoleh slope dan standar deviasi. Slope dan standar deviasi tersebut kemudian digunakan untuk menghitung Limit deteksi. Limit deteksi dapat dihitung dengan cara:

$$LoD = 3 \times SD / S \quad (2)$$

Dimana  $LoD$  : Limit Deteksi,  $SD$ : Standar Deviasi, dan  $S$  : Slope.

## **2.7 Response Surface Methodology: Central Composite Design**

*Response Surface Methodology* (RSM) merupakan teknik yang digunakan untuk mengembangkan dan mengoptimasi suatu proses (Widayat, Hadiyanto and Satriadi, 2012). RSM seringkali digunakan sebagai perangkat dalam menentukan pengaruh beberapa variabel terhadap karakteristik atau kualitas suatu produk dari suatu proses. Fungsi RSM antara lain yaitu memetakan permukaan respons, pemilihan kondisi untuk mencapai spesifikasi hasil, dan optimasi. Keunggulan RSM yaitu dapat memberikan sejumlah besar informasi dari sejumlah kecil percobaan yang dilakukan, sehingga proses penelitian menjadi lebih efisien dan ekonomis.

*Central Composite Design* (CCD) merupakan salah satu RSM untuk merancang suatu prosedur eksperimental (Indriyani *et al.*, 2019). Optimasi dilakukan dengan CCD dapat memungkinkan penyaringan berbagai parameter serta peran masing-masing faktor. CCD mampu mengevaluasi variabel tunggal dan efek kumulatif variabel terhadap suatu respon tertentu. Adapun langkah pertama dalam menentukan permukaan respon yaitu mencari hubungan antara respon dengan variabel independen melalui pendekatan yang sesuai. Pada umumnya hasil percobaan pertama akan membentuk orde ke 1

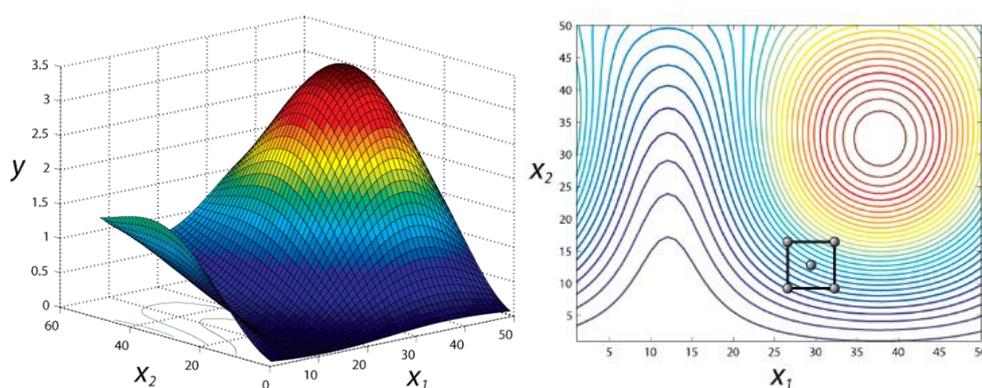
yang merupakan orde paling sederhana (*low-order* polinomial). Namun, jika bentuk hubungan variabel respon dengan variabel independen merupakan fungsi dari linier maka dilakukan pendekatan dengan menggunakan fungsi model orde satu sebagai berikut.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon_i \quad (3)$$

Jika, hasil percobaan menunjukkan bentuk hubungan merupakan kuadrat, maka melakukan pendekatan fungsi dengan derajat polinomial yang lebih tinggi yaitu model orde dua sebagai berikut (Said, Yakub and Amin, 2015),

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

Adapun gambaran umum bentuk grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 7.



**Gambar 7** Bentuk Grafik Plot *Surface and Contour Area*  
([che.utah.edu/~tony/course/material](http://che.utah.edu/~tony/course/material))

## 2.8 Karakterisasi dan Pengujian

### 2.8.1 *Photoluminescence Spectroscopy*

*Photoluminescence spectroscopy* merupakan teknik analisis emisi cahaya (Sally and Breeding, 2016). Fotoluminesensi adalah emisi cahaya spontan dari bahan di bawah eksitasi optik. Cahaya ini dikumpulkan dan dianalisis secara spektral, spasial dan juga temporal. Intensitas dan kandungan spektral dari fotoluminesensi adalah ukuran langsung dari berbagai sifat penting suatu material. Ketika sampel menyerap cahaya, akan terjadi eksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Kemudian akan terjadi *nonradiative relaxation*, yaitu transisi energi melalui tumbukan molekul atau atom ke pita konduksi yang tidak disertai dengan emisi foton. Elektron pada pita konduksi

akan kembali ke tingkat energi yang lebih rendah yaitu pita valensi dengan melepaskan emisi cahaya yang disebut luminesensi. Jarak antara pita konduksi dengan pita valensi disebut juga dengan *band gap* yang merepresentasikan energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron.

Spektrum absorbansi yang didapatkan dari spektrofotometer UV Vis mengukur transisi dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi. Sedangkan, pada *photoluminescence spectroscopy* yang diukur adalah transisi dari keadaan tereksitasi ke keadaan dasar. Spektrum fotoluminesensi adalah grafik intensitas emisi versus panjang gelombang eksitasi yang mirip dengan spektrum absorpsi. Pada pengujian, cahaya yang diemisikan memiliki energi lebih rendah daripada sumber cahaya yang berikan. Hal ini diakibatkan oleh panjang gelombang dan energi yang memiliki hubungan berbanding terbalik. Oleh karena itu, spektrum fotoluminesensi selalu memiliki panjang gelombang emisi yang lebih besar dari panjang gelombang eksitasi. (Sally and Breeding, 2016).

Pengujian intensitas fluoresensi memiliki dua fungsi utama pada penelitian ini. Fungsi pertama yaitu sebagai tolok ukur kuantitatif keberhasilan sintesis material karbon dots yang sekaligus mengkonfirmasi informasi visual yang dihasilkan. Fungsi kedua yaitu untuk mengetahui perubahan intensitas fluoresensi yang dihasilkan antara sebelum dan sesudah berinteraksi dengan ion logam berat.

### **2.8.2 Spektroskopi UV-Vis**

Prinsip dasar spektroskopi UV-Vis adalah terjadinya transisi elektronik yang disebabkan penyerapan sinar UV-Vis yang mampu mengeksitasi elektron dari orbital yang kosong. Umumnya, transisi yang paling mungkin adalah transisi pada tingkat tertinggi (HOMO) ke orbital molekul yang kosong pada tingkat terendah (LUMO). Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan dasar yang berenergi tinggi. Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak (yaitu senyawa yang berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah

dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih pendek. Biasanya absorbansi Cdots diamati pada rentang panjang gelombang 200-800 nm dengan menunjukkan transisi dari *core state* ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) dan *surface state* ( $n \rightarrow \pi^*$ ) (Lin *et al.*, 2018).

Cahaya merupakan bentuk energi, penyerapan energi oleh materi menyebabkan kandungan energi dari molekul meningkat. Hal tersebut dikarenakan radiasi bertindak sebagai gelombang, maka dapat diklasifikasikan berdasarkan panjang gelombang atau frekuensinya. Seperti dapat dilihat pada persamaan berikut:

$$E = h \nu \quad (5)$$

dimana E adalah energi, h adalah konstanta Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js) dan  $\nu$  adalah frekuensi (1/s) (Owen, 2007)

Celah pita energi dapat dihitung menggunakan metode tauc's plot yang dapat dilihat melalui persamaan 2.4 berikut:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (6)$$

dengan dengan  $\alpha$  adalah koefisien absorpsi,  $h\nu$  adalah energi foton,  $E_g$  adalah energi gap dari material, A adalah absorbansi dan n bernilai 2 untuk celah pita energi transisi langsung atau  $\frac{1}{2}$  untuk transisi tidak langsung. Koefisien absorpsi ( $\alpha$ ) didefinisikan seperti pada persamaan 2.5 berikut:

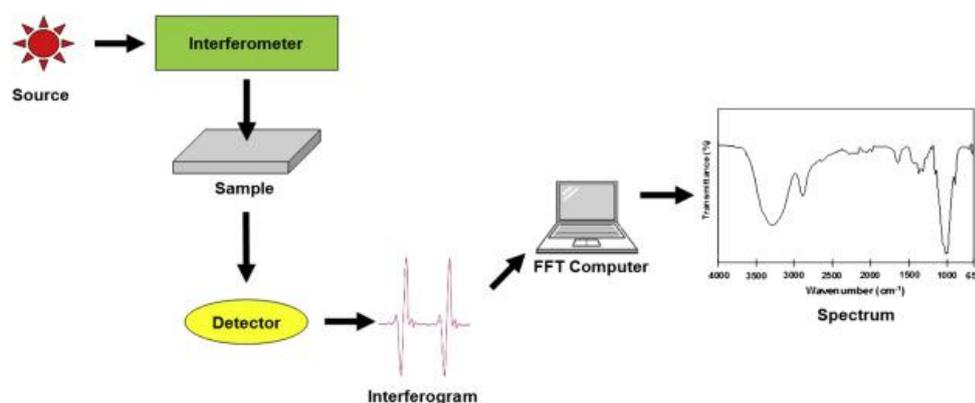
$$\alpha = 2,303 A \rho l c \quad (7)$$

dengan A adalah absorbansi,  $\rho$  adalah densitas, L adalah panjang lintasan yang dilalui cahaya (1 cm), dan c adalah konsentrasi.

### **2.8.3 Fourier Transform Infrared**

*Fourier Transform Infrared* (FTIR) merupakan spektroskopi yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam sebuah sampel uji (Anam and Firdausi, 2007). Gugus fungsi senyawa karbon merupakan gugus atom atau sekelompok atom yang menentukan sifat khas senyawa karbon tersebut. Gugus fungsi senyawa karbon merupakan bagian yang aktif, sebab

bila senyawa karbon tersebut bereaksi maka yang mengalami perubahan adalah gugus fungsinya. Senyawa karbon dikelompokkan menjadi alkohol, eter, aldehid, keton, asam karboksilat dan ester. Analisis dengan FTIR juga didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi pada getaran internal tertentu. Biasanya frekuensi ini terjadi di daerah inframerah dari spektrum elektromagnetik  $4000\text{ cm}^{-1}$  hingga  $200\text{ cm}^{-1}$  (Patel, 2017). Hasil uji Cdots memiliki transmitansi yang berbeda-beda tergantung kandungan yang ada pada sampel. Dari hasil uji FTIR maka dapat diketahui daerah serapan berdasarkan jenis ikatan dari bahan yang diujikan.



**Gambar 8** Skema kerja FTIR (Mohamed et al., 2017)

#### 2.8.4 X-Ray Diffraction

Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik yang memiliki energi tinggi sekitar 200 eV sampai 1 MeV. Sinar X dihasilkan oleh interaksi antara berkas elektron eksternal dengan elektron pada kulit atom. Spektrum sinar X memiliki panjang gelombang  $10^{-10}$  s/d  $5^{-10}$  nm, berfrekuensi 1017-1020 Hz dan memiliki energi 103-106 eV. Panjang gelombang sinar X memiliki orde yang sama dengan jarak antar atom sehingga dapat digunakan sebagai sumber difraksi kristal. XRD digunakan untuk analisis komposisi fasa atau senyawa pada material dan juga karakterisasi kristal. Prinsip dasar XRD adalah mendifraksi cahaya yang melalui celah kristal. Difraksi cahaya oleh kisi-kisi atau kristal ini dapat terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang setara dengan jarak antar atom, yaitu sekitar 1 Angstrom. Radiasi yang digunakan berupa radiasi sinar-X, elektron,

dan neutron. Sinar-X merupakan foton dengan energi tinggi yang memiliki panjang gelombang berkisar antara 0,5 sampai 2,5 Angstrom. Ketika berkas sinar-X berinteraksi dengan suatu material, maka sebagian berkas akan diabsorpsi, ditransmisikan, dan sebagian lagi dihamburkan terdifraksi. Hamburan terdifraksi inilah yang dideteksi oleh XRD. Berkas sinar X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasanya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasanya sama. Berkas sinar X yang saling menguatkan itulah yang disebut sebagai berkas difraksi.

### **2.8.5 Transmission Electron Microscopy**

*Transmission Electron Microscopy* (TEM) merupakan mikroskop elektron dengan cara kerjanya mirip dengan proyektor *slide* dimana elektron ditembuskan ke dalam objek. TEM digunakan untuk menentukan bentuk dan ukuran partikel karena memiliki resolusi yang tinggi serta untuk mengetahui keteraturan lapisan tipis pada permukaan partikel. Partikel dengan ukuran beberapa nanometer dapat diamati dengan jelas menggunakan TEM.

Prinsip kerja dari TEM adalah sampel ditempatkan di mikroskop dan kemudian ditembakkan dengan elektron yang berenergi tinggi. Ukuran sampel biasanya harus lebih tipis dari  $\sim 2000 \text{ \AA}$ . Komponen dasar dari TEM terdiri dari *electron gun*, lensa kondenser, sampel, objek lensa, bidang difraksi, *intermediate image*, lensa proyektor dan layar fluorescen. Elektron dipancarkan dari filamen tungsten (*electron gun*) yang dipercepat melalui tegangan tinggi (50 ke 1000 kV).