

OPTIMASI PARAMETER KELARUTAN HANSEN PADA SINTESIS GRAFENA OKSIDA DARI TEMPURUNG KELAPA (*Cocos nucifera*)

Ahmad Sjahriza

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan, IPB University

ABSTRAK

Eksfoliasi grafena oksidamerupakan metode pembuatan grafena dengan prinsip pengelupasan lapisan-lapisan karbon. Penelitian ini bertujuan melakukan optimasi parameter kelarutan Hansen dari komposisi pelarut aseton dan air pada proses eksfoliasi grafena tempurung kelapa. Perbandingan komposisi pelarut aseton dan air, serta mengetahui karakteriasi kuantitatif komposisi pelarut dan optimasi hasil eksfoliasi mengikuti hasil perhitungan parameter kelarutan. Penelitian ini memiliki empat prosedur, yaitu karbonisasi tempurung kelapa, eksfoliasi grafena, pencirian pada spektrofotometer UV-Vis, dan perhitungan parameter kelarutan komposisi pelarut. Optimasi nilai HSP dilakukan untuk mengetahui kedekatan jarak grafena dan pelarut. Hasil estimasi diperoleh jarak grafena dan pelarut terdekat serta nilai RED ≤ 1 pada campuran aseton:air (80:20). Hasil eksfoliasi menunjukkan peningkatan kepekatan warna larutan grafena oksida sebanding dengan jumlah aseton dalam campuran. Rendemen tertinggi diperoleh pada perbandingan aseton:air (80:20). Hasil pencirian pada spektrofotometer UV-Vis, grafena oksida memiliki serapan maksimum panjang gelombang pada 207-222 nm. Puncak pada daerah UV menunjukkan ada partikel yang berukuran nanometer dan distribusinya.

Kata kunci: Sintesis, optimasi nilai HSP, aseton, tempurung kelapa.

PENDAHULUAN

Sebagai negara kepulauan Indonesia merupakan negara penghasil kelapa yang cukup besar. Terjadi peningkatan produksi kelapa Indonesia pada tahun 2017 hingga 2019. Menurut data Kementerian Pertanian Republik Indonesia, produksi kelapa Indonesia tahun 2017 sebesar 2 854 300 ton, tahun 2018 sebesar 2 899 725 ton, dan tahun 2019 sebesar 2 922 190 ton. Industri kelapa baru tahap memanfaatkan daging kelapa yang dijual sebagai kopra, *dessiccated coconut* dan santan, sedangkan limbah berupa tempurung kelapa yang dimanfaatkan sebagai karbon aktif dan sabut kelapa masih terbatas pemanfaatannya. Tempurung kelapa berupa lapisan keras dengan ketebalan sekitar 3-5 mm yang terdiri atas lignin, selulosa, metoksil, dan berbagai mineral. Tempurung kelapa merupakan bahan organik sumber unsur karbon berupa arang dan karbon aktif (Tirono dan Sabit 2012). Tempurung kelapa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan grafena. Hal ini karena tempurung kelapa memiliki kandungan karbon 49.86%. (Wachid *et al.* 2014).

Grafena merupakan material dua dimensi yang memiliki struktur planar dan terdiri atas sp^2 atom karbon dalam struktur heksagonal. Pengaruh efek spatial menjadi dari grafena ini menjadi factor utama dalam aplikasi material. Grafena merupakan salah satu nanomaterial yang tersusun atas satu atau beberapa lapisan karbon berbentuk cincin (Yao *et al.* 2012). Grafit merupakan material yang disusun oleh banyak lapisan lembaran atom karbon (Pierson dan Hugh 2012). Metode yang digunakan dalam sintesis grafena secara umum dikelompokkan menjadi dua pendekatan utama, yaitu *bottom-up* dan *top-down*. Metode yang sering digunakan dalam *bottom-up*, yaitu deposisi uap kimia dan dekomposisi termal silikon karbida (pertumbuhan *epitaxial*). Metode ini, yaitu menggunakan suhu yang tinggi dan dalam kondisi vakum sehingga perlu peralatan yang khusus, namun menghasilkan grafena dengan kemurnian sangat tinggi yang sangat diminati oleh industri elektronik. Selain itu, metode ini diperlukan transfer lapisan grafena ke substrat yang diinginkan yang dapat mengganggu lapisan grafena (Hadi *et al.* 2015).

Yi *et al.* (2013) melaporkan proses sintesis grafena oksida dengan metode eksfoliasi. Eksfoliasi grafena menggunakan proses pengelupasan lapisan demi lapisan dari grafit. Diperlukan juga tambahan agar eksfoliasi grafena berlangsung baik dengan pemilihan pelarut, sonikasi, dan sentrifugasi. Optimasi pelarut dalam eksfoliasi dilakukan melakukan perhitungan HSP (*Hansen Solubility Parameter*) terhadap solut yang secara grafis digambarkan oleh antara grafena dan pelarut pada kerangka tiga dimensi. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa aseton dan air merupakan pelarut yang tidak sesuai dalam produksi grafena, tetapi dalam bentuk campuran aseton dan air menunjukkan pelarut yang ideal menurut pendekatan parameter kelarutan. Metode ini memiliki keunggulan antara penggunaan pelarut yang umum, murah, titik didih rendah (58 °C), bisa didaur ulang dan ramah lingkungan. Pada beberapa penelitian yang telah dilakukan dijelaskan bahwa produksi grafena oksida dapat dibuat dengan campuran pelarut etanol:air, etanol dalam air:surfaktan (Wang *et al.* 2014), dan surfaktan (Yeon *et al.* 2015).

Menurut kriteria parameter kelarutan Hansen (1998), jarak antara pelarut dan solute yang dekat berarti adanya kemiripan yang dimiliki oleh keduanya sehingga hasil pemisahan akan semakin optimal. Qin *et al.* (2019) menyebutkan bahwa grafena oksida memiliki nilai δD sebesar 18 $MPa^{1/2}$, δP sebesar 10 $MPa^{1/2}$, dan δH sebesar 7 $MPa^{1/2}$. Parameter kelarutan Hansen terbagi menjadi tiga interaksi umum, yaitu interaksi nonpolar (D) yang berasal dari dispersi, interaksi kutub (P), salah satunya interaksi molekul inheren dari interaksi dipol-dipol, dan interaksi ikatan hidrogen (H) yang dihasilkan dari pertukaran elektron yang menyerupai interaksi kutub. Pada campuran dua pelarut, nilai ketiga parameter diperoleh dari pencampuran nilai masing-masing parameter dengan persentase yang digunakan. Nilai ini akan digunakan pada perhitungan jarak pelarut dan grafena. Jarak zat terlarut dan pelarut yang dihasilkan dari ketiga interaksi tersebut harus dekat satu sama lain. Pada estimasi nilai HSP ini, akan dihasilkan nilai RED (Relative Energy Distance), yang merupakan perbandingan jarak HSP dan *radius sphere* (Hansen 1998).

Spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan sebagai analisis kualitatif keberadaan grafena dalam sampel melalui puncak panjang gelombang maksimum yang dihasilkan. Karakterisasi dengan spektrofotometer Raman digunakan untuk mengidentifikasi puncak serapan ikatan sp^2 dan sp^3 pada karbon serta jumlah lapisan grafena. Spektrum Raman memiliki spesifisitas molekul tinggi sehingga dapat menyimpulkan informasi kuantitatif, asalkan fungsi respons instrumen memadai untuk dikoreksi (Movashagi *et al.* 2007). Dengan melakukan optimalisasi parameter kelarutan Hansen antara grafena oksida dan pelarut maka akan dihasilkan proses eksfoliasi yang baik

Material dan Metoda

Material

Alat-alat yang digunakan, yaitu sudip, gelas arloji, neraca analitik, erlenmeyer 100 mL, pipet mohr 10 mL, batang pengaduk, tanur, membran filter dengan diameter pori 0.2 μm , *syringe* 10 mL, Beckman J2-21 High Speed Refrigerated centrifuge, ayakan 400 mesh, Transsonic 460/H, Memmert Oven UN 260 L dan Spektrofotometer UV-Vis Genesys 150. Bahan yang digunakan adalah tempurung kelapa, aseton (MERCK-for analysis), etanol (MERCK-for analysis) dan akuades

Metode

Metode penelitian umumnya dibagi menjadi empat tahapan, yaitu karbonisasi, eksfoliasi grafena, karakterisasi, dan optimasi nilai HSP campuran pelarut.

Karbonisasi tempurung kelapa

Karbonisasi tempurung kelapa dilakukan mengacu pada penelitian Hartono dan Ratnawati (2010). Tempurung kelapa dibersihkan, dikeringkan di bawah sinar matahari selama dua hari. Setelah itu tempurung kelapa dimasukkan dalam tanur pada temperatur 500 °C selama 3 jam. Selanjutnya tempurung kelapa dihaluskan dengan mortar. Serbuk tempurung kelapa diayak dengan ayakan 400 mesh. Serbuk yang tidak lolos ayakan dihaluskan kembali dengan mortar.

Eksfoliasi grafena oksida

Eksfoliasi yang dilakukan mengacu pada penelitian Yi *et al.* (2012). Serbuk tempurung kelapa ditimbang sebanyak 1 g. Selanjutnya serbuk ditambah pelarut aseton:air (50:50) sebanyak 25 mL. Sonikator disiapkan dan diatur pada suhu ruang. Campuran dimasukkan dalam sonikator selama 90 menit. Setelah itu, larutan dimasukkan dalam *sentrifuge* selama 30 menit pada kecepatan 10000 rpm. Selanjutnya supernatan dipisahkan dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 105 °C hingga kering. Hal yang sama dilakukan pada serbuk tempurung kelapa dengan mengganti komposisi pelarutnya menjadi aseton:air (60:40), aseton:air (70:30), dan aseton:air (80:20).

Pencirian grafena dengan Spektrofotometer UV-Vis

Serbuk grafena ditimbang, dilarutkan dalam etanol 40 mL. Selanjutnya larutan disaring dengan membran filter dengan ukuran diameter pori 0.2 μm . Etanol digunakan sebagai blanko. Sampel diukur panjang gelombang maksimumnya dengan spektrofotometer UV-Vis pada rentang 200– 800 nm.

Optimasi nilai HSP campuran pelarut

Nilai parameter kelarutan parsial masing-masing pelarut dihitung. Hasil tersebut dijumlahkan sehingga diperoleh nilai parameter kelarutan campuran pelarut. Selanjutnya, nilai tersebut digunakan pada perhitungan Ra. Perhitungan Ra dilakukan dengan rumus Ra menurut persamaan Hansen. Perhitungan dilakukan agar dapat ditentukan pelarut yang terbaik, yang mendekati Ra grafena.

$$(R_a)^2 = 4 (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2$$

Keterangan : Ra = jarak HSP

δ_D = parameter kelarutan dispersi ($\text{MPa}^{1/2}$) δ_p =

parameter kelarutan polar ($\text{MPa}^{1/2}$)

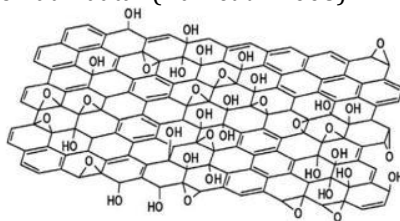
δ_H = parameter kelarutan ikatan hidrogen ($\text{MPa}^{1/2}$)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Grafena Oksida

Grafena merupakan alotrop karbon yang berbentuk lembaran datar tipis. Setiap atom karbon dalam grafena memiliki ikatan sp^2 dan dikemas rapat dalam bentuk struktur seperti sarang lebah (Gambar 1). Panjang ikatan karbon-karbon pada grafena sekitar 0.142 nm. Grafena merupakan unsur struktur dasar dari alotrop karbon, meliputi grafit, tabung nano karbon, dan fullerena. Grafena juga

dapat dianggap sebagai molekul aromatik yang sangat besar, yang merupakan kelompok senyawa hidrokarbon polisiklik aromatik datar (Nair *et al.* 2008).



Gambar 1 Struktur grafena oksida model Lerf-Klinowski (Klinowski *et al.* 1998)

Grafena oksida memiliki sifat termal, elektronik, dan mekanik yang baik. Grafena dapat diaplikasikan pada berbagai bidang termasuk bahan komposit (Stankovich *et al.* 2006), perangkat elektronik, penyimpanan energi (Yoo *et al.* 2008), dan sensor molekuler (Jiang 2011). Namun, metode produksi untuk menghasilkan grafena kualitas tinggi dengan biaya yang rendah masih terbatas. Kendala ini dapat diatasi dengan metode pengelupasan lapisan grafit dalam fase cair yang telah diselidiki karena mudah ditingkatkan dan tidak mahal dibandingkan proses deposisi uap kimia (Yoo *et al.* 2008).

Metode oksidasi kimia, fase cair teknik pengelupasan kulit, telah dipelajari secara intensif karena dapat dengan mudah menghasilkan dispersi grafena konsentrasi tinggi (Yoo *et al.* 2008). Namun, telah dilaporkan bahwa ikatan kimia grafena dikelupas dengan cara ini berubah secara lokal dari sp^2 ke sp^3 selama oksidasi. Kondisi ini mengakibatkan cacat yang tidak dapat dipulihkan, sehingga sifat listrik dan mekanik grafena mengalami penurunan (Cai *et al.* 2012). Eksfoliasi dengan sonikasi menggunakan pelarut dikembangkan untuk menghindari kerusakan sifat pada grafena yang dihasilkan (Coleman 2013). N- methyl pyrrolidone atau fenol dapat digunakan sebagai pelarut pada eksfoliasi grafena (Bourlinos *et al.* 2009).

Grafena dapat disintesis dengan metode eksfoliasi fase cair dalam pembentukan grafena. Metode ini melibatkan dispersi grafit dalam pelarut oleh proses eksfoliasi untuk mengekstrak lapisannya. Keberhasilan eksfoliasi dipengaruhi oleh gaya van der Waal yang mengikat antar lapisan-lapisan pada grafit sangat kuat. Serbuk grafit dilarutkan dalam larutan aseton. Eksfoliasi ini dibantu dengan adanya sonikasi dan sentrifugasi pada sampel. Sonikasi dilakukan untuk memaksimalkan interaksi pelarut dan grafit (Parvez *et al.* 2015).

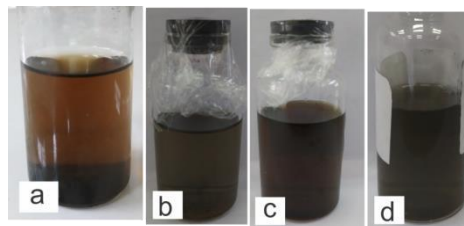
Sintesis grafena yang dilakukan dalam metode ini mengacu pada penelitian Yi *et al.* (2012). Pada penelitian ini, sampel yang digunakan yaitu tempurung kelapa. Tempurung kelapa merupakan lapisan yang keras, karena banyak mengandung silikat (SiO_2). Tebal tempurung kelapa yaitu 3-6 mm. Tempurung kelapa tua memiliki kandungan karbon sebesar 49.86% (Mas'udah *et al.* 2015). Ikatan tersebut sesuai dengan grafena sehingga berpotensi menjadi grafena dengan mengurangi karbon, atom hidrogen dan membuatnya menjadi satu lapisan (Wachid *et al.* 2014).

Pelarut yang digunakan pada penelitian ini, yaitu air dan aseton. Air digunakan karena bersifat tidak beracun. Sampel dihaluskan dan diayak 400 mesh. Hal ini berfungsi meningkatkan luas permukaan serta memaksimalkan interaksi sampel dan pelarut. Sonikasi berfungsi membantu pengelupasan lapisan-lapisan pada sampel sehingga diperoleh karbon monolayer. Sonikasi dilakukan selama 90 menit. Waktu sonikasi yang panjang akan mengakibatkan pelarut mengalami degradasi dan sifatnya juga akan berubah (Yi dan Shen 2013). Selama sonikasi, pelarut dijaga supaya tidak melewati titik didihnya. Menurut Yi dan Shen (2013), jika pelarut melewati titik didihnya dapat mengakibatkan energi permukaan dan tegangan permukaan berubah. Endapan sampel dipisahkan dengan *sentrifuge* pada kecepatan 10000 rpm. Jari-jari rotor yang digunakan sebesar 10,82 cm. Dengan laju yang digunakan dihasilkan nilai *Relative centrifugal force* (RCF) sebesar 12822 g. Partikel karbon yang berukuran kecil akan melayang dan berada pada bagian supernatan. Semakin tinggi kecepatan *sentrifuge* yang digunakan dapat memisahkan partikel karbon berukuran kecil yang lebih banyak.

Eksfoliasi dilakukan pada beberapa komposisi aseton:air. Grafena ini dikeringkan dengan oven pada suhu 105 °C sehingga diperoleh serbuk grafena. Suhu yang digunakan berada di atas titik didih pelarut supaya pelarut dapat menguap sempurna, aseton mendidih pada suhu 56 °C (Lide dan David 2003) dan air mendidih pada suhu 100 °C. Grafena yang diperoleh disaring dengan membran filter dengan ukuran diameter pori 0.2 μm . Membran filter berfungsi menyaring ukuran grafena yang besar sehingga diperoleh hanya grafena yang lebih kurang dari 200 nm sehingga akan teramati pada daerah UV.

Serbuk grafena setiap sampel memiliki hasil yang berbeda pada kepekatan warna larutan dan massa endapan. Rendemen tertinggi diperoleh pada sampel dengan aseton:air (80:20). Rendemen sampel 50:50 berbeda sekitar 1.64 % dengan sampel 60:40. Hal ini dapat diamati pada warna sampel

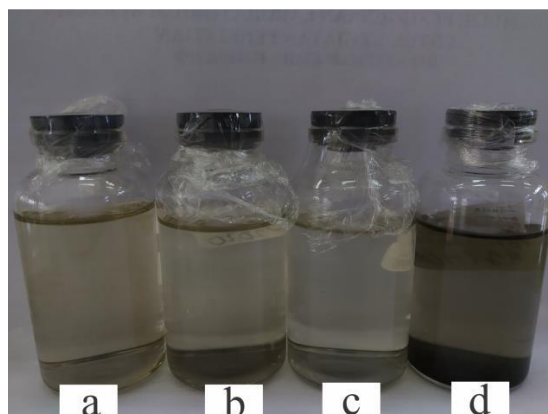
sebelum pengeringan. Sampel 50:50 terlihat lebih tersuspensi daripada sampel 60:40 (Gambar 2). Selain sampel 60:40, nilai rendemen tidak berbeda signifikan.



Gambar 2 Grafena hasil eksfoliasi pada campuran pelarut a) aseton:air (70:30), b)aseton:air (60:40), c) aseton:air (50:50), dan d) aseton:air (80:20)

Analisis Spektrofotometer UV-Vis

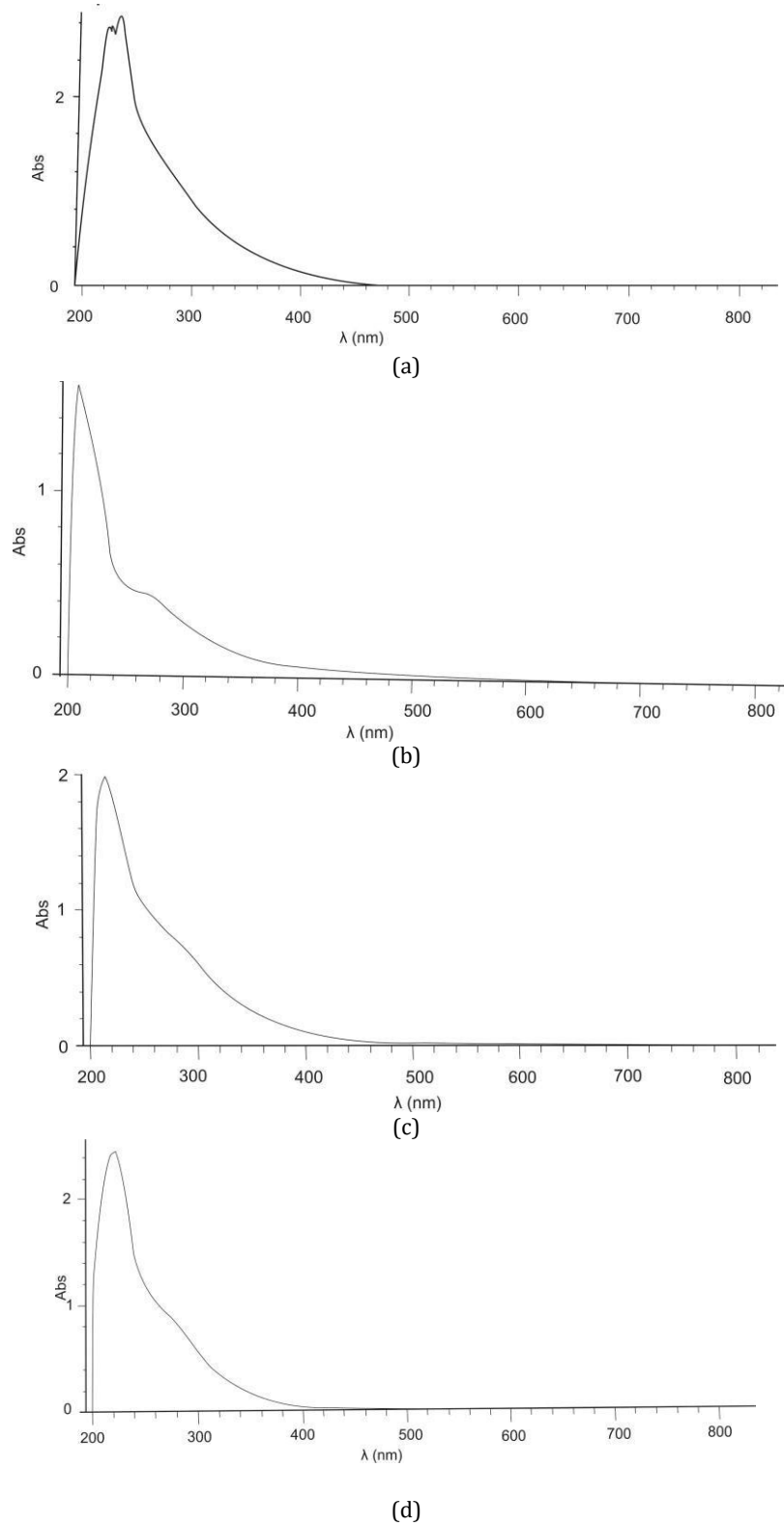
Spektrofotometri UV-Vis merupakan teknik analisis spektroskopi menggunakan sumber radiasi elektromagnetik ultra violet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) (Mulja M dan Suharman 1995). Spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan dalam penentuan ukuran partikel grafena secara kualitatif. Prinsip yang digunakan yaitu bentuk spektrum yang dihasilkan akan menggambarkan ukuran partikel yang muncul. Serbuk grafena yang telah dihasilkan dilarutkan dalam etanol 98%. Etanol bersifat transparan pada spektrofotometer sehingga tidak mengganggu pemindaian. Sebelum dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis, grafena disaring dengan membran filter berukuran diameter pori 0.2 μm . Membran filter digunakan untuk memaksimalkan analisis serta mengurangi pengotor dalam sampel. Setelah disaring, larutan berubah menjadi lebih bening. Warna larutan menjadi semakin keruh sebanding dengan komposisi aseton yang digunakan dalam sintesis.



Gambar 3 Grafena hasil eksfoliasi pada campuran pelarut a) aseton:air (50:50), b)aseton:air (60:40), c) aseton:air (70:30), dan d) aseton:air (80:20) dalam etanol setelah penyaringan

Analisis spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengetahui panjang gelombang maksimum yang dihasilkan oleh masing-masing sampel. Rentang panjang gelombang yang digunakan yaitu 200-800 nm. Ragam perbandingan aseton dan air menghasilkan serapan panjang gelombang yang berbeda. Sampel dengan aseton 50% memiliki serapan maksimum pada 228 nm, tetapi serapan lainnya juga terlihat pada 221 nm. Sampel dengan pelarut aseton 60% memiliki serapan pada 208 nm, aseton 70% pada 213 nm, dan aseton 80% pada 222 nm. Grafena memiliki struktur berupa C=C terkonjugasi. Dena (C=C) terkonjugasi dalam spektrofotometer UV-Vis akan mengalami transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ pada panjang gelombang 210-280 nm (Luo *et al.* 2009).

Puncak serapan sampel 50:50 terlihat tidak tajam (Gambar 4a). Daerah pinggang melandai dari kurva menunjukkan partikel pada berbagai ukuran masih berbaur. Spektrum yang dihasilkan melebar setelah mencapai puncak serapan. Puncak serapan sampel 60:40 terlihat lebih tajam dan lebih ramping. Pada panjang gelombang sekitar 280 nm terlihat adanya serapan tetapi tidak terlalu besar. Pada Gambar 4c dan Gambar 4d terlihat adanya daerah pinggang terdapat lekukan yang menunjukkan mulai ada pemisahan dari ukuran partikel yang ada. Puncak serapan sampel 70:30 (aseton:air) sedikit lebih lebar dari puncak sampel 60:40, tetapi tidak lebih lebar dari sampel 50:50. Nilai absorban sampel pada masing-masing panjang gelombang maksimum memiliki hasil yang berbeda. Nilai absorban tertinggi diperoleh sampel 50:50 (Gambar 4.a) dan 70:30 (Gambar 4.c) dengan absorban melebihi 2. Absorban terendah diperoleh pada sampel 60:40 (Gambar 4.b).

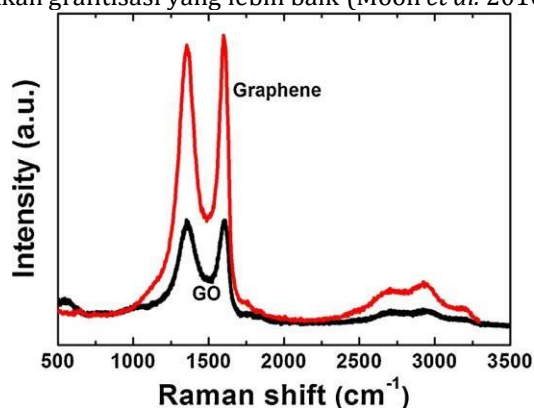


Gambar 4 Spektrum grafena komposisi a) aseton:air (50:50), b) aseton:air (60:40), c) aseton:air (70:30), dan d) aseton:air (80:20)

Analisis Spektrofotometer Raman

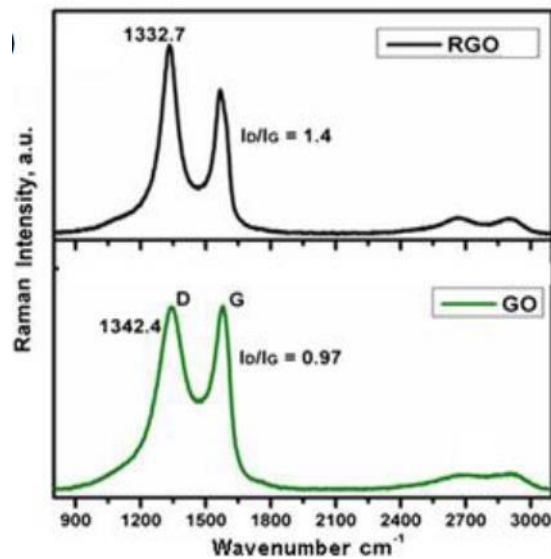
Spektroskopi Raman merupakan teknik hamburan yang didasarkan pada efek raman. Efek raman merupakan frekuensi hamburan yang tersebar radiasi berbeda dari frekuensi asal radiasi monokromatik. Hal ini didasarkan pada hamburan radiasi yang tidak elastis melalui interaksinya dengan molekul (Chalmers *et al.* 2012). Dalam spektroskopi Raman, sampel ditembakkan laser monokromatik yang berinteraksi dengan molekul sampel. Cahaya yang tersebar memiliki frekuensi yang berbeda dari cahaya insiden (hamburan tidak elastis) sehingga membentuk spektrum Raman. Spektrum raman muncul karena tumbukan inelastis antara radiasi monokromatik dan molekul sampel. Ketika sebuah radiasi monokromatik mengenai sampel, memecah arah setelah interaksinya dengan molekul sampel. Banyak radiasi yang tersebar ini memiliki frekuensi yang sama dengan frekuensi radiasi dan hamburan Rayleigh. Hanya sebagian kecil dari radiasi yang tersebar memiliki frekuensi berbeda dari frekuensi radiasi dan hamburan Raman.

Menurut penelitian Johra *et al.* (2014), grafena dan grafena oksida (GO) dikarakterisasi pada spektrum raman untuk melihat intensitas puncak yang tinggi pada ikatan rangkap terkonjugasi. Raman yang khas spektrum GO ditandai dengan pita G pada 1605 cm^{-1} , yang sesuai dengan fonon E_{2g} dari karbon sp^2 , dan pita D pada 1353 cm^{-1} . Pita G grafena diamati pada 1600 cm^{-1} , yang sedikit bergeser dari posisi dari GO. Pita D merupakan indikasi gangguan, yang mungkin muncul dari cacat tertentu seperti ruang kosong, batas butir, dan spesies karbon amorf (Ferrari dan Jobertson 2000). Rasio intensitas dua pita ini menunjukkan kualitas produk. Pada grafena rasio intensitas pita I_D/I_G turun menjadi 0.96 yang semula 1.00 pada GO (Gambar 5). Perbedaan ini menunjukkan perbaikan cacat oleh pemulihan struktur aromatik. Dua pita lain diamati pada 2700 cm^{-1} dan 2900 cm^{-1} (Gambar 5). Pada grafena monolayer, ada puncak tajam di 2700 cm^{-1} . Pita pada 2700 cm^{-1} dikenal sebagai pita 2D, yang merupakan indikator jumlah lapisan grafena. Pita ini diamati diperluas, dikaitkan dengan fakta bahwa grafena berisi beberapa lapisan dengan beberapa cacat. Pita lain, dikenal sebagai pita S3 (2900 cm^{-1}), merupakan puncak orde kedua yang diturunkan dari kombinasi puncak D - G. Rasio intensitas S3 relatif untuk 2D sebanding dengan pengurangan cacat. Pengurangan ini disertai dengan kandungan oksigen yang lebih rendah dalam grafena. Intensitas kedua puncak meningkat pada grafena dibandingkan dengan GO (Gambar 5), menunjukkan grafitisasi yang lebih baik (Moon *et al.* 2010).



Gambar 5 Spektrum Raman grafena dan GO (Johra *et al.* 2014)

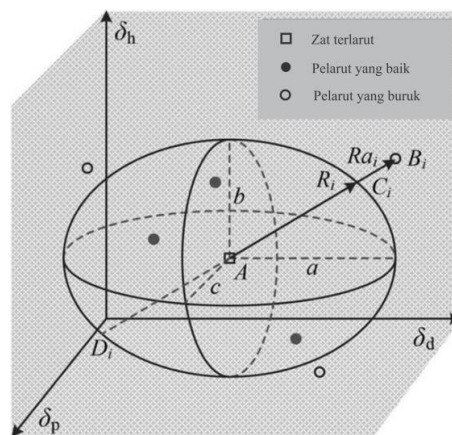
Kurniasai *et al.* (2017) melaporkan pembuatan reduksi grafena oksida dengan metode eksfoliasi dari tempurung kelapa tua dengan pelarut air. Reduksi grafena oksida (rGO) yang diperoleh dikarakterisasi dengan spektrofotometer Raman. Data Raman yang menunjukkan hubungan antara intensitas Raman dan jumlah gelombang, disajikan dalam bentuk grafik pada kisaran 400 cm^{-1} hingga 2000 cm^{-1} . Puncak 2D tidak muncul pada rGO dan GO yang dihasilkan. Spektrum sampel terdiri atas dua puncak dominan pada 1350 cm^{-1} dan 1590 cm^{-1} (Gambar 6). Puncak sekitar 1350 cm^{-1} merupakan Pita D. Pita D dikaitkan dengan cacat yang dihasilkan, seperti gangguan pada ikatan sp^2 karena cincin heptagon dan pentagon, serta efek tepi. Cacat juga disebabkan oleh pembentukan keriput dan adanya gugus fungsional. Puncak sekitar 1590 cm^{-1} merupakan pita G. Rasio I_D/I_G pada reduksi grafena oksida naik menjadi 1.4 yang semula 0.97 pada GO.



Gambar 6 Spektrum Raman GO dan rGO dari tempurung kelapa tua (Kurniasari *et al.* 2017)

Parameter Kelarutan Hansen (HSP)

Proses pengelupasan dan dispersi grafit dan bahan berlapis lainnya dalam fase cair dapat dilakukan dengan pendekatan HSP. Parameter kelarutan merupakan kriteria yang dipakai dalam memilih pelarut yang baik untuk pengelupasan grafit. Parameter kelarutan dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi optimum *co-solvent* dalam fase cair pengelupasan grafit dalam sistem pelarut campuran. HSP digunakan untuk menentukan kesamaan antara grafena dan pelarut yang digambarkan perhitungannya dengan geometri bola HSP. Hernandez *et al.* (2010) menyebutkan bahwa dalam kondisi ini, entalpi pencampuran dan energi yang diperlukan untuk pengelupasan menjadi minimum yang mengarah pada konsentrasi dispersi grafena yang lebih tinggi. Jarak parameter kelarutan (R_a) digunakan untuk menghitung perbedaan antara HSP pelarut dan grafena (Hansen 1998).



Gambar 7 Ruang 3D Hansen dengan tiga kontribusi δ_D , δ_P , dan δ_H

Ada tiga jenis interaksi utama yang digunakan untuk menggambarkan sifat kelarutan pada suatu bahan. Interaksi yang paling umum yaitu interaksi nonpolar. Interaksi ini berasal dari kekuatan atom. Dispersi energi kohesif dari homomorf, atau pasangan hidrokarbon, menjadi titik awal dalam perhitungan tiga parameter Hansen untuk pelarut yang digunakan (ED). Interaksi dipol-dipol permanen menyebabkan jenis kedua energi kohesi (EP). Hal ini merupakan interaksi molekuler yang inheren dan ditemukan pada sebagian besar molekul sampai batas tertentu. Momen dipol merupakan parameter utama yang digunakan untuk menghitung interaksi ini. Sumber energi kohesif utama ketiga yaitu ikatan hidrogen (EH). Hal ini lebih umum disebut parameter pertukaran elektron. Ikatan hidrogen merupakan interaksi molekul dan menyerupai interaksi kutub. Dasar dari jenis energi kohesif ini pada daya tarik di antara molekul karena ikatan hidrogen. Dalam

pendekatan yang mungkin disederhanakan ini, parameter ikatan hidrogen telah digunakan untuk lebih atau kurang mengumpulkan energi dari interaksi tidak termasuk dalam dua parameter lainnya (Hansen 1998).

$$\delta_D = \frac{\sum F d_i}{V} \quad \text{(i)}$$

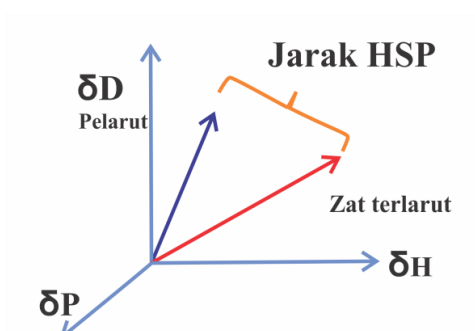
$$\delta_P = \sqrt{\frac{\sum F^2 p_i}{V}} \quad \text{(ii)}$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\sum E^2 h_i}{V}} \quad \text{(iii)}$$

$$(R_a)^2 = 4 (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad \text{(iv)}$$

Keterangan: δ_D = parameter kelarutan dispersi ($\text{MPa}^{1/2}$)
 δ_P = parameter kelarutan polar ($\text{MPa}^{1/2}$)
 δ_H = parameter kelarutan ikatan hidrogen ($\text{MPa}^{1/2}$)
 $F d_i$ = kontribusi grup dari komponen dispersi kelompok struktural i
 $F p_i$ = kelompok kontribusi komponen kutub
 $E h_i$ = energi ikatan hidrogen
 R_a = jarak HSP
 V = volume molar (Hansen 1998)

HSP secara kuantitatif memperhitungkan energi kohesi. Panas laten eksperimental dapat digunakan sebagai suatu metode untuk mencapai energi kohesi daripada menggunakan perhitungan orbital molekul atau perhitungan lainnya berdasarkan fungsi potensial. Tujuan perhitungan yang sedemikian luas untuk molekul polar dan molekul ikatan hidrogen harus secara akurat sampai pada energi penguapan. Persamaan dasar HSP menyebutkan bahwa energi kohesi total (E) merupakan jumlah dari energi yang membentuknya. Charles M. Hansen membagi parameter kelarutan Hildebrand, ke dalam tiga parameter, δ_D , δ_P , dan δ_H . Tiga nilai parameter dapat divisualisasikan dalam diagram tiga dimensi dengan sumbu δ_D , δ_P , dan δ_H (Gambar 10). Ketiga parameter ini disebut tiga tipe utama interaksi dalam sistem umum. Interaksi umum ini, yaitu interaksi nonpolar (D) yang berasal dari interaksi dispersi, interaksi kutub (P) salah satunya interaksi molekul ineren dari interaksi dipol-dipol, dan interaksi ikatan hidrogen (H) yang dihasilkan dari pertukaran elektron yang menyerupai interaksi kutub (Hansen 1998).



Gambar 8 Perhitungan jarak HSP (R_a) antara pelarut dan zat terlarut

Geometri bola

HSP berfungsi memprediksikan efisiensi pelarut yang akan digunakan dalam sintesis. Hal ini digambarkan dalam bentuk koordinat pelarut dan molekul targetnya. Pelarut yang digunakan dapat berupa pelarut tunggal maupun campuran beberapa pelarut. Koordinat pelarut ditentukan dari nilai δ_D , δ_P , dan δ_H . Semakin dekat jarak antara pelarut dan molekul target, semakin baik pelarut tersebut digunakan (Hansen 1967).

Penelitian ini menggunakan campuran dua pelarut. Perbandingan volume pelarut digunakan untuk memprediksi efisiensi yang akan dihasilkan. Aseton dan air merupakan pelarut yang buruk dalam sintesis grafena apabila digunakan masing-masing. Pencampuran dua pelarut dilakukan untuk menghasilkan jarak paling dekat pada ilustrasi bola HSP. Nilai d_D , d_P , d_H diubah menjadi δ_D , δ_P , dan δ_H dengan memperhitungkan persentase pelarut yang digunakan. Nilai masing-masing pelarut digabungkan sehingga menghasilkan nilai d_D , d_P , d_H campuran pelarut. Nilai tersebut digunakan untuk menentukan jarak pelarut dengan grafena. Menurut Yi *et al.* (2013) grafena memiliki nilai δ_D sebesar $18 \text{ MPa}^{1/2}$, δ_P sebesar $9.3 \text{ MPa}^{1/2}$, dan δ_H sebesar $7.7 \text{ MPa}^{1/2}$.

Pada estimasi nilai HSP bila menggunakan campuran dua pelarut, terlebih dulu menghitung

nilai parameter kelarutan campuran pelarut. Nilai parameter kelarutan campuran diperoleh dari penjumlahan nilai kelarutan parsial pelarut. Semakin besar persentase aseton dan air yang digunakan, semakin besar nilai parsial parameter kelarutan yang dihasilkan (Tabel 1 dan Tabel 2). Hasil estimasi diperoleh jarak terdekat pada campuran aseton dan air perbandingan 80:20 yaitu 4.8. Jarak terjauh diperoleh pada campuran aseton:air perbandingan 50:50, yaitu 6.6 (Tabel 3). Semakin kecil jarak yang dimiliki, semakin tinggi tingkat kelarutan yang akan dihasilkan. Hal ini akan menghasilkan grafena yang lebih baik. Menurut Hansen (1967), campuran pelarut dengan nilai RED ≤ 1 memiliki kecenderungan melarutkan grafena lebih baik dibanding campuran pelarut dengan nilai RED ≥ 1 . RED (Relative Energy Distance) merupakan jarak HSP dibagi dengan radius bola. Campuran pelarut yang memiliki RED ≤ 1 yaitu perbandingan 80:20 dengan nilai RED 0.96. Campuran pelarut 70:30 juga memiliki nilai yang dekat 1, yaitu 1.03. Campuran pelarut 60:40 dan 50:50 memiliki nilai lebih dari 1. Nilai RED ini menunjukkan bahwa campuran 80:20 dan 70:30 merupakan pelarut yang baik. Hal ini dapat dibuktikan dengan kelarutan sampel dalam pelarut.

Tabel 1. Nilai parameter kelarutan aseton

Komposisi aseton (%)	dD	dP	dH	δD	δP	δH
50	15.5	10.4	7	7.8	5.2	3.5
60	15.5	10.4	7	9.3	6.2	4.2
70	15.5	10.4	7	10.9	7.3	4.9
80	15.5	10.4	7	12.4	8.3	5.6

Tabel 2. Nilai parameter kelarutan air

Komposisi air (%)	dD	dP	dH	δD	δP	δP
50	18.1	17.1	16.9	9.1	8.6	8.5
40	18.1	17.1	16.9	7.2	6.8	6.8
30	18.1	17.1	16.9	5.4	5.1	5.1
20	18.1	17.1	16.9	3.6	3.4	3.4

Tabel 3. Hasil Perhitungan nilai HSP campuran pelarut

Aseton:air	Pelarut			Grafena			Ra	RED
	dD	dP	dH	dD	dP	dH		
50:50	16.8	13.8	12	18	9.3	7.7	6.6	1.32
60:40	16.5	13.1	11	18	9.3	7.7	5.8	1.16
70:30	16.3	12.4	10	18	9.3	7.7	5.2	1.03
80:20	16	11.7	9	18	9.3	7.7	4.8	0.96

Hasil optimasi HSP tersebut dibandingkan dengan hasil penelitian. Perhitungan tersebut sesuai dengan hasil yang diperoleh. Campuran pelarut 80:20 dan 70:30 memiliki kelarutan yang tinggi dilihat dari warna grafena yang dihasilkan (Gambar 2). Selain itu, perbandingan pelarut tersebut memiliki rendemen tertinggi dengan nilai di atas 5%. Namun, estimasi nilai HSP tidak sesuai pada perbandingan 50:50 dan 60:40. Rendemen yang dihasilkan lebih besar pada 50:50. Hal ini tidak sesuai HSP bahwa 60:40 memiliki jarak yang lebih dekat yang menandakan kelarutannya lebih tinggi. Ketidakesesuaian dimungkinkan adanya kontaminasi dalam sintesis. Selain itu penggunaan ultrasonik *bath*, jika posisi sumber getaran ultrasonik tetap, bidang kavitasi di cairan hampir statis. Hal ini tidak menguntungkan pada efisien pengelupasan, karena serpihan sebuk tempurung kelapa banyak terkelupas di wilayah intensitas kavitasi tinggi sementara mungkin tetap utuh di wilayah intensitas kavitasi rendah (Yi dan Shen 2013).

SIMPULAN

Hasil eksfoliasi menunjukkan kesesuaian dengan optimasi nilai HSP dibuktikan dengan rendemen tertinggi, spektrum UV-Vis, dan nilai RED yang diperoleh. Eksfoliasi grafena dari tempurung kelapa dapat dilakukan menggunakan campuran aseton dan air dengan beberapa perbandingan. Keberhasilan ditunjukkan dengan spektrum UV-Vis yang dihasilkan masing-masing perbandingan pelarut dengan serapan panjang gelombang maksimum pada 207-222 nm. Rendemen tertinggi didapatkan pada perbandingan pelarut aseton:air (80:20) sebesar 5.53 %. Pada estimasi nilai HSP, jarak terdekat diperoleh pada campuran aseton:air (80:20) sebesar 4.8 dengan nilai RED sebesar 0.96.

DAFTAR PUSTAKA

- Bourlinos AB, Georgakilas V, Zboril R, Steriotis TA, Stubos AK. 2009. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. *Small*. 5(16):1841-5.
- Cai M, Thorpe D, Adamsonb DH, Schniepp HC. 2012. Methods of graphite exfoliation. *Journal Material Chemistry*. 22:2492-5002.
- Coleman JN. 2013. Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Accounts of Chemical Research*. 46(1):14-22.
- Ferrari AC, Robertson J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review*. 61(20):95-107.
- Hadi A, Sabet JK, Moosavian SMA, Ghorbanian S. 2015. Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach. *Journal of Supercritical Fluids*. 1- 30.
- Hansen CM. 1998. *Hansen Solubility Parameters – a User's Handbook*. London (US): CRC Press.
- Hartono S, Ratnawati. 2010. Pembuatan karbon aktif dari tempurung kelapa sawit dengan metode aktivasi kimia. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. 12(1): 12-16.
- Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, Bergin SD, Coleman JN. 2010. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir*. 26(5): 3208-3213.
- Hummers WS, Offeman RE. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80: 1339-1339.
- Jiang H. 2011. Chemical preparation of graphene-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors. *Small*. 7(17):2413-27.
- Johra FT, Lee JW, Jung WG. 2014. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(2014): 2883-2887.
- Kurniasari, Maulana A, Nugraheni AY, Jayanti DN, Mustofa S, Baqiya MA, Darminto. 2017. Defect and Magnetic Properties of Reduced Graphene Oxide Prepared from Old Coconut Shell. *Materials Science and Engineering*. 196 (2017): 1-5.
- Klinowski J, He H, Forster M, Lerf A. 1998. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett*. 287:6-53.
- Lide, David R. 2003. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition. Florida: CRC Press.
- Luo Z, Lu Y, Somers LA, Johnson ATC. 2009. High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes. *Journal of the American Chemical Society*. 139:898-899.
- Mas'udah KW, Nugraha IMA, Abidin S, Mufid A, Astuti F, Darminto. 2015. Solution of reduced graphene oxide synthesized from coconut shells and its optical properties. AIP Conference Proceedings. 1-8. doi:10.1063/1.4945499.
- Moon IK, Lee J, Lee H, Ruoff RS. 2010. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communication*. 1(73): 1-6.
- Mulja M, Suharman. 1995. *Analisis Instrumental*. Surabaya (ID) : Airlangga University Press.
- Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NMR, Geim AK. 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 4(3): 320.
- Parvez K, Yang S, Feng X, Müllen K. 2015. Exfoliation of grapheme via wet chemical routes. *Synthetic Metals*. 210(2015): 123-132.
- Pierson, Hugh O. 2012. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes : Properties, Processing, and Applications*. Noyes Publications.
- Qin J, Wang X, Jian Q, Cao M. 2019. Optimizing Dispersion, Exfoliation, Synthesis, and Device Fabrication of Inorganic Nanomaterials Using Hansen Solubility Parameters. *ChemPhysChem*. 1-31. doi:10.1002/cphc.201900110.

- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA. 2006. Graphene- based composited materials. *Nature*. 6:442:282.
- Tirono M, Sabit A. 2011. Efek suhu pada proses pengarangan terhadap nilai kalor arang. *Jurnal Neutrino*. 3(2): 143-152.
- Wachid FM, Perkasa AY, Prasetya FA, Rosyidah N, Darminto. 2014. Synthesis of nanocrystalline graphite from coconut shell with heating process. *AIP Conference Proceedings*. 1686.
- Wallace RM, Katz SM. 1964. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems, *J. Phys. Chem.* 68 (1964):3890-3892.
- Wang S, Yi M, Shen Z, Zhang X, Ma S. 2014. Adding ethanol can effectively enhance the graphene concentration in water-surfactant solutions. *RSC Advance*. 4: 25374-25378.
- Yao J, Sun Y, Duan Y. 2012. Chemistry, physics and biology of graphene-based nanomaterials: new horizons for sensing, imaging and medicine. *Journal of Materials Chemistry*. 22(29):14313-14329.
- Yeon C, Yun SJ, Lee KS, Lim JW. 2015. High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution. *Carbon*. 83:136-143.
- Yi M, Shen Z, Zhang X, Ma S. 2013. Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 46.
- Yi M, Shen Z, Ma S, Zhang X. 2012. A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Journal Nanoparticle Research*. 14:1003:1-9.
- Yoo E, Kim J, Hosono E, Zhou HS, Kudo T, Honma I. 2008. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett*. 8(8):2277-82

