

**T E S I S**

**SINTESIS *CARBON DOTS* DARI BUBUK COKELAT (*Theobroma Cocoa L*)  
DAN ANALISIS KARAKTERISTIKNYA SEBAGAI SENSOR LOGAM  
BERAT**

**AINUN JARIAH**

**H03 2202 002**



**PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA  
DEPARTEMEN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2022**

**SINTESIS *CARBON DOTS* DARI BUBUK COKELAT (*Theobroma Cocoa L*)  
DAN ANALISIS KARAKTERISTIKNYA SEBAGAI SENSOR LOGAM  
BERAT**

**TESIS**

*Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Magister Sains  
pada Program Studi Magister Fisika Departemen Fisika  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
Universitas Hasanuddin*

**AINUN JARIAH**

**H032202002**

**PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA  
DEPARTEMEN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR**

**2021**

**LEMBAR PENGESAHAN TESIS**

**SINTESIS CARBON DOTS DARI BUBUK COKELAT (*Theobroma  
Cocoa L*) DAN ANALISIS KARAKTERISTIKNYA SEBAGAI SENSOR  
LOGAM BERAT**

Disusun dan diajukan oleh

**AINUN JARIAH  
H032202002**


Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi program Magister Program Studi Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin  
Pada tanggal 05 Agustus 2022  
Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

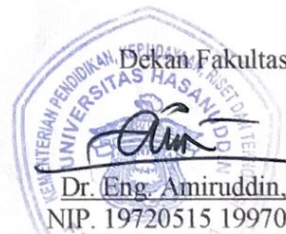

Pembimbing Utama,

Pembimbing Pendamping,

  
Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si  
NIP. 19750907 200003 1 006

  
Dr. Muhandis Shiddiq, M.Sc  
NIP. 19870723 201801 1 001

  
Ketua Program Studi,  
  
Dr. Bidadyatul Armynah, MT.  
NIP. 19630830 18903 2 001

  
Dekan Fakultas,  
  
Dr. Eng. Amiruddin, M.Si.  
NIP. 19720515 199702 1 002

**PERNYATAAN KEASLIAN**

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ainun Jariah  
NIM : H032202002  
Program Studi : Fisika  
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

**SINTESIS *CARBON DOTS* DARI BUBUK COKELAT (*Theobroma Cocoa L*)  
DAN ANALISIS KARAKTERISTIKNYA SEBAGAI SENSOR LOGAM  
BERAT**

Adalah karya tulisan saya sendiri, bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain dan bahwa tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan isi tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut,

Makassar, 5 Agustus 2022

Yang Menyatakan

1000  
SEPAULUH RIBU RUPAH  
METERAI  
TEMPEL  
2BCA9AJX921013069

- A - inunff



AINUN JARIAH

### Abstrak

Telah dilakukan sintesis karbon Dots berbahan dasar bubuk cokelat dengan menggunakan metode *microwave*. Sebanyak 300 mg bubuk cokelat dimasukkan kedalam *microwave* dengan variasi waktu 6 menit, 7 menit, dan 8 menit pada 700 watt. Hasil sintesis CDs dengan variasi waktu sintesis berbeda menunjukkan variasi waktu pada 7 menit memiliki photoluminescence yang lebih tinggi dibandingkan pada variasi waktu 6 menit dan 8 menit sehingga dapat dijadikan sebagai sensor. Karakterisasi yang digunakan yaitu UV-Vis, *photoluminescence*, dan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Hasil karakterisasi 7 menit menunjukkan puncak absorpsi pada panjang gelombang 274 nm, intensitas fluoresensi 26.661 a.u pada panjang gelombang 495 nm serta memiliki ukuran partikel 2,5 – 6 nm. Pengujian sensor CDs pada larutan logam berat  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  dilakukan 5 variasi konsentrasi  $2.5 \times 10^{-5}$  M,  $2.5 \times 10^{-4}$  M,  $2.5 \times 10^{-3}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $2.5 \times 10^{-2}$  M dan  $5 \times 10^{-2}$  M. Terjadi penurunan intensitas fluoresensi seiring dengan kenaikan konsentrasi logam berat. Hal ini menunjukkan respon CDs yang baik untuk mendeteksi keberadaan logam berat sebagai sensor yang merubah sifat optik CDs. Uji sensor CDs menunjukkan bahwa CDs sebagai sensor logam berat memiliki batas deteksi hingga 25  $\mu\text{M}$

**Kata kunci:** Karbon *Dots*, Bubuk cokelat,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , sensor.

## Abstract

This study observed the synthesized Carbon Dots based on cocoa powder using the microwave method. Total of 300 mg of powder derived minutes into the microwave with time variations of 6 minutes, 7 minutes, and 8 minutes at 700 watt. The results of the synthesis CD with different synthesis time variations show that the time variation at 7 minutes has a higher photoluminescence than the time variation of 6 minutes and 8 minutes so that it can be used as a sensor. The characterizations used are UV-Vis, photoluminescence, and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results of 7 minutes characterization showed an absorption peak at a wavelength of 274 nm, a fluorescent intensity of 26.661 a.u at a wavelength of 495 nm and has a particle size of 2.5 – 6 nm. Testing of the CD sensor on  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  heavy metal solutions was carried out in 5 concentrations of  $2.5 \times 10^{-5}$  M,  $2.5 \times 10^{-4}$  M,  $2.5 \times 10^{-3}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $2.5 \times 10^{-2}$  M dan  $5 \times 10^{-2}$  M. There was a decrease in fluorescence intensity as the metal concentration increased. This shows a good CD response to detect the presence of heavy metals as a sensor that changes the optical CD properties. The CD sensor test shows that CD as a metal sensor has a detection limit of up to 25  $\mu\text{M}$ .

**Keywords:** Carbon Dots, Cocoa powder,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , sensing

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul **“SINTESIS CARBON DOTS DARI BUBUK COKELAT (*Theobroma Cocoa L*) DAN ANALISIS KARAKTERISTIKNYA SEBAGAI SENSOR LOGAM BERAT”** sebagai salah satu persyaratan untuk menempuh gelar magister sains.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tesis ini jauh dari kesempurnaan dan dalam proses penelitian hingga perampungan penulisan tesis banyak kesulitan dan hambatan yang penulis temui. Berkat pertolongan Allah Subhana wata'ala dan bantuan dari berbagai pihak, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan tesis ini. Oleh karena itu, dengan penuh kerendahan hati, penulis ingin mengucapkan terima kasih, rasa hormat, dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua orang tua, ayah **Drs. H. Jamaris Arief**, ibu **Dra. Hj. Musliahti Samad**, kakak penulis **Saatil Awaliyah, Amd, Rad** serta seluruh keluarga besar, penulis hanturkan terima kasih atas curahan kasih sayang, dorongan do'a, nasihat, motivasi, dan dukungan moril maupun materil. Kalian adalah segalanya bagi penulis.
2. Bapak **Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si** selaku pembimbing utama penulis dan Bapak **Dr. Muhandis Shiddiq, S.Si. M.Sc.**, selaku pembimbing pertama penulis. Terima kasih atas arahan, nasihat, motivasi yang bermanfaat dalam penyelesaian tesis ini. Serta waktu luang dan kesabaran membimbing penulis dalam menyelesaikan tesis ini.
3. Ibu **Prof. Dr. Paulus Lobo Gareso, M. Sc**, Ibu **Dr. Ir. Bidayatul Armynah, M. T** dan Ibu **Dr. Nurlaela Rauf, M. Sc** sebagai Tim penguji tesis fisika yang telah banyak memberikan masukan dan saran yang membangun untuk kesempurnaan tesis ini.

4. Seluruh **Dosen Departemen Fisika** yang telah memberikan dan mengajarkanilmunya kepada penulis dan seluruh **Pegawai dan Jajaran Staf FMIPA**. Terima kasih atas bantuannya yang membantu penulis dalam mengurus administrasi selama ini.
5. Seluruh Peneliti dan Research Assistant dalam kelompok peneliti Laser, Pusat Peneliti Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional (P2F-BRIN) yang senantiasa memberikan arahan dan motivasi kepada penulis.
6. Terima kasih Nenek **Hj. Saleha Nur**, Om **Solihin Samad**, om **Syahid,S.T**, om **Syaiful Samad, A.Ks, S.Sos**, om **Syahrul Samad, Amd. Rad, S.Si**, dan om **Suaib Arief, S.T** dan tante **Nurmala Dewi, S.Gz**. Terima kasih atas curahan kasih sayang, dorongan do'a, nasihat, motivasi dan dukungan moril maupun materi selama penulis menempuh studi.
7. Terima kasih kepada “**Lestari Squad**” khusus untuk kakek **H.Muh. Hasbi, A.Ks, S.Sos**, Nenek **Hj. Januari. S.Sos**, tante **Fadilah**, tante **firdha**, tante **Cawala**, tante **Ni'ni** dan **Om Alle**. Terima kasih selalu mendo'akan dan mensupportnya penulis.
8. Terkhusus untuk **Andi Anugrah Caezar Tenribali, S.Si, Nurul Mutmainnah, S. Si, Fatmawati Sudarman, S.Si, Titin Fatmawati Pannu, S.Pd** dan **Ainun Novianti Zahrah, S.Si** sebagai teman yang menemani penulis baik suka maupun duka selama menempuh penelitian di Pusat Peneliti Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional (P2F- BRIN). Terima kasih banyak teman-teman.
9. Terkhusus untuk **Nurul Mutmainnah Amal, S.Si** dan **Fatmawati Sudarman, S.Si** yang telah banyak membantu penulis pada proses penelitian, memberikan semangat dan motivasi serta yang selalu menemani penulis dalam keadaan susah maupun senang. Terima kasih banyak *sister from another mother*.
10. Terima kasih kepada **Teman-teman seperjuangan Magister Fisika angkatan 2020(2)** terkhusus **Andi Anugrah Caezar Tenribali, S.Si**,



**Ainun Novianti Zahrah, S.Si, Fatmawati Sudarman, S.Si, Nurul Mutmainnah Amal, S.Si, Ida Laila, S.Si., M.Si, Nurul Magfirawati, S.Si, Titin Fatmawati Pannu, S.Pd, Ansar, S.Si, dan kak Era Jumiati, S.Si** yang telah menemani penulis baik suka dan duka selama menempuh pendidikan di Departemen Fisika Unhas.

11. Seluruh anggota **Laboratorium Material dan Energi** terkhusus untuk kakak **Inayatul Mutmainna, S.Si, M.Si, Nurul Amalia Humaera, S.Si. M.Si, Nadia, S.Si, Lorna, S.Si, Rosmila, S.Si, Nurul Awaliyah M, S.Si, M.Si, Destalina, S.Pd Sasa Harkiah, S.Si.** Terkhusus adik-adik **Andi Tessiwoja Tenri Ola, S. Si, dan Roni Rahmat, S.Si,** yang selalu membantu dan menghibur penulisan dalam proses penyelesaian tesis. Terima kasih teman-teman
12. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah memberikan kontribusi dalam penyelesaian tesis ini. Semoga karya tulis ini dapat bermanfaat bagi penulis dan para pembacanya, Akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada semua pihak yang telah membantu dan semoga Allah SWT melimpahkan karunia-Nya dalam setiap amal kebaikan dan diberikan balasan. Aamiin.

Makassar, 5 Agustus 2022

**AINUN JARIAH**

## DAFTAR ISI

<b>SAMPUL</b> .....	i
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	ii
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	iii
<b>PERNYATAAN KEASLIAN</b> .....	iv
<b>ABSTRAK</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	x
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xii
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xiii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
<b>I.1 Latar Belakang</b> .....	1
<b>I.2 Rumusan Masalah</b> .....	3
<b>I.3 Tujuan Penelitian</b> .....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	4
<b>II.1 Bubuk Cokelat</b> .....	4
<b>II.2 <i>Carbon Dots</i></b> .....	4
<b>II.3 Metode Pemanasan <i>Microwave</i></b> .....	6
<b>II.4 Aplikasi <i>Carbon Dots</i> sebagai Sensor Logam berat <i>Colorimetric-Based</i></b>	7
<b>II.5 Limit of Detection (LOD)</b> .....	8
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b> .....	10
<b>III.1 Waktu dan Tempat Penelitian</b> .....	10
<b>III.2 Alat dan Bahan</b> .....	10
<b>III.2.1 Alat Penelitian</b> .....	10
<b>III.2.2 Bahan Penelitian</b> .....	10

III.2.3 Perangkat Karakterisasi dan Pengujian .....	10
III.3 Prosedur Penelitian .....	10
III.3.1 Preparasi Bubuk Cokelat .....	11
III.3.2 Preparasi Logam Berat.....	12
III.4 Karakterisasi dan Pengujian.....	12
III.4.1 Karakterisasi UV .....	12
III.4.2 Karakterisasi <i>Photoluminescence</i> .....	13
III.4.3 Karakterisasi <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM) .....	14
III.4.4 Pengujian Sensor Logam Berat.....	14
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>16</b>
IV.1 Sintesis <i>Carbon Dots</i> dan Logam Berat .....	16
IV.2 Karakterisasi <i>Carbon Dots</i> .....	17
IV.2.1 Karakterisasi UV-Vis .....	17
IV.2.2 Karakterisasi <i>Photoluminescence</i> .....	18
IV.2.3 Karakterisasi <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM) .....	19
IV.3 Pengujian Sensor Logam Berat.....	19
IV.3.1 Pengujian Sensor Logam Berat Fe <sup>3+</sup> .....	21
IV.3.2 Pengujian Sensor Logam Berat Pb <sup>2+</sup> .....	22
<b>BAB V PENUTUP.....</b>	<b>24</b>
V.1 Kesimpulan .....	24
V.2 Saran.....	24
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>25</b>
<b>Lampiran .....</b>	<b>25</b>

**DAFTAR GAMBAR**

Gambar 2.1 Klasifikasi <i>Carbon Dots</i> dan Strukturnya .....	3
Gambar 3.1 Bagan Alir Penelitian .....	9
Gambar 3.2 Diagram Skematik Sintesis Bubuk Cokelat .....	10
Gambar 3.3 Bagan Pengukuran Absorbansi .....	13
Gambar 4.1 Larutan <i>Carbon Dots</i> dengan variasi waktu (a) 6 menit (b) 7 menit dan (c) 8 menit. ....	16
Gambar 4.2 Grafik Spektrum UV-Vis dengan variasi waktu. ....	17
Gambar 4.3 Grafik Spektrum PL dengan variasi waktu waktu (a) 6 menit, (b) 7 menit dan (c) 8 menit .....	18
Gambar 4.4 Hasil Karakterisasi TEM.....	19
Gambar 4.5 Grafik <i>Photoluminescence Carbon Dots</i> + Fe <sup>3+</sup> .....	20
Gambar 4.6 Grafik <i>Sensitivitas Carbon Dots</i> + Fe <sup>3+</sup> .....	21
Gambar 4.7 Grafik <i>Photoluminescence Carbon Dots</i> + Pb <sup>2+</sup> . ....	22
Gambar 4.8 Grafik <i>Sensitivitas Carbon Dots</i> + Pb <sup>2+</sup> .....	22

**DAFTAR TABEL**

Tabel 4.1 Variasi Konsentrasi Logam Berat .....	19
---	----

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Pencemaran logam berat telah menjadi ancaman serius bagi lingkungan dan kesehatan manusia, dan telah menjadi masalah yang semakin penting untuk memantau konsentrasi secara efisien dari ion logam berat beracun di lingkungan. Logam berat tersebut pada akhirnya membahayakan kesehatan manusia melalui rantai makanan. Tanpa pemantauan yang tepat, industri elektronik, manufaktur, dan pertambangan membuang air limbah dan limbah padat yang mengandung logam berat setiap hari. Deteksi dan analisis logam berat ini melibatkan bahan kimia berbahaya dan peralatan mahal. Menurut Kementerian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990), toksisitas logam berat dapat dibagi ke dalam tiga kelompok, yaitu bersifat toksik tinggi yang terdiri dari unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn, bersifat toksik sedang yang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co, serta bersifat toksik rendah yang terdiri dari unsur Mn dan Fe. Logam berat tersebut dapat mencemari berbagai medium, seperti medium padat, cair, dan gas. Pada penelitian ini, pencemaran logam berat pada medium cair dipelajari lebih lanjut. Studi dilakukan dengan variasi logam berat yang memiliki tingkat toksisitas tinggi berupa ion timbal (Pb), dan logam berat dengan tingkat toksisitas rendah berupa ion besi (Fe).

Sejauh ini, beberapa penelitian telah melaporkan metode yang digunakan untuk deteksi ion logam berat, akan tetapi membutuhkan peralatan yang besar dan mahal, melibatkan proses deteksi yang tidak praktis, persiapan sampel yang ekstensif, serta tidak spesifik. Hingga saat ini, metode yang paling mudah dan menjanjikan berdasarkan kesederhanaan dan keterbatasan deteksi yang rendah adalah metode deteksi optik.

Gu, dkk pada tahun (2016) melaporkan bahwa telah mensintesis karbon dot dari akar lotus dengan menggunakan metode *microwave* yang diaplikasikan sebagai sensor  $\text{Hg}^{2+}$  [1]. Pada tahun yang sama Yongli, dkk telah mensintesis cokelat menggunakan metode *hydrothermal* dan diaplikasikan sebagai sensor logam berat yakni  $\text{Pb}^{2+}$  [2]. Biji kopi juga telah menjadi sumber karbon untuk mensintesis CDs

yang dilakukan oleh Wanyu, dkk pada tahun (2019) menggunakan metode *hydrothermal* yang diaplikasikan sebagai sensor  $\text{Fe}^{3+}$  [3].

Salah satu metode deteksi optik yaitu metode deteksi menggunakan teknik fluoresens spektroskopi dengan material nano karbon. Salah satu nano karbon yang dapat dijadikan sebagai aplikasi pada berbagai bidang salah satunya sensor logam berat yaitu *Carbon Dots* atau sering disingkat dengan CDs karena memiliki karakteristik pendaran yang kuat, biokompatibilitas, intensitas pendaran stabil, mudah larut dalam air dan toksisitas rendah serta kelarutan yang baik [4,5,6].

CDs dapat disintesis dari material apa pun yang mengandung ikatan karbon sehingga memiliki sifat yang ramah lingkungan. Salah satu sumber karbon yang dapat dimanfaatkan sebagai CDs yaitu bubuk cokelat. Komoditas kakao merupakan salah satu komoditas unggulan perkebunan Indonesia yang memegang peranan cukup penting dalam perekonomian Indonesia yakni sebagai sumber pendapatan petani. Menurut data Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan produksi kakao pada tahun 2021 mencapai 728.046 ton. Kakao dapat dijadikan berbagai macam produk berbasis cokelat salah satunya berupa bubuk cokelat. Minat masyarakat terhadap bubuk cokelat cukup besar dikarenakan dapat diolah menjadi berbagai macam produk olahan. Jika dilihat dari senyawa penyusunnya cokelat kaya akan unsur karbon.

Metode yang digunakan untuk mensintesis *Carbon Dots* diklasifikasikan menjadi dua metode yaitu metode *top-down* dan metode *bottom-up*. Prinsip kerja metode *top-down* dengan cara struktur karbon yang berukuran besar yang dipecah menjadi ukuran yang lebih kecil sehingga membutuhkan peralatan yang canggih dan mahal. Metode *top-down* terdiri dari laser ablasi, *arc-discharge*, oksidasi elektrokimia dan ultrasonication [7]. Sedangkan metode *bottom-up* untuk sintesis CDs dengan karbonisasi precursor melokal organik melalui metode hidrotermal, metode *microwave*, dan *pyrolysis* [8]. Salah satu teknik sintesis CDs menggunakan metode *bottom Up* adalah dengan bantuan radiasi *microwave*. Berdasarkan penelitian sebelumnya, metode *microwave* memiliki kelebihan yaitu ramah lingkungan, sederhana dan menggunakan waktu yang cepat. Berdasarkan kemudahan dan tingkat keberhasilan yang lebih tinggi dari metode sintesis top-

down, maka dipilih metode sintesis bottom-up untuk dipelajari lebih lanjut. Dalam penelitian ini, teknik sintesis dari metode bottom-up yaitu teknik *microwave*.

Berdasarkan pemaparan diatas. Hal yang menjadi kajian dari penelitian ini yakni pengembangan karbon dots yang berasal dari bubuk coklat dengan menggunakan metode *bottom Up* secara teknik *microwave* yang diaplikasikan sebagai sensor logam berat. Produk CDs kemudian diaplikasikan dalam deteksi ion logam berat  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  dalam pelarut akuades, konsentrasi ion logam berat divariasikan hingga didapatkan performansi CDs sebagai sensor ion logam berat. Performansi karbon dot dinyatakan dalam linearitas yang menyatakan hubungan antara variasi konsentrasi ion logam berat dengan karakteristik optik yang diuji (*photoluminesens* dan *Limit of Detection*).

## **I.2 Rumusan Masalah**

Adapun rumusan masalah pada penelitian ini yakni:

1. Bagaimana pengaruh variasi waktu terhadap karakteristik CDs yang dihasilkan dari bubuk coklat?
2. Bagaimana tingkat sensitivitas dari CDs untuk deteksi logam berat?

## **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan pada penelitian ini yaitu:

1. Menganalisis pengaruh variasi waktu terhadap karakteristik kualitas CDs yang dihasilkan.
2. Menganalisis tingkat sensitivitas sensor dari *Carbon Dots* untuk mendeteksi logam berat dari CDs.



## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1 Bubuk Cokelat**

Cokelat diproduksi dari biji kakao (*Theobroma cacao*) dan merupakan produk makanan yang dikonsumsi secara luas di seluruh dunia juga merupakan sumber karbohidrat yang penting [9]. Bubuk kakao dan cokelat hitam relatif mengandung konsentrasi tinggi senyawa polifenol tertentu, terutama flavanol. Flavanol, yang dapat bertindak sebagai antioksidan kuat dalam sistem makanan [10]. Kandungan flavanol kakao telah dikaitkan dengan banyak manfaat kesehatan [11]. Bubuk kakao kaya akan flavonoid (terutama flavan-3-ols), bagian dari polifenol. Jumlah flavonoid tergantung pada jumlah pemrosesan dan pembuatan bubuk kakao [12].

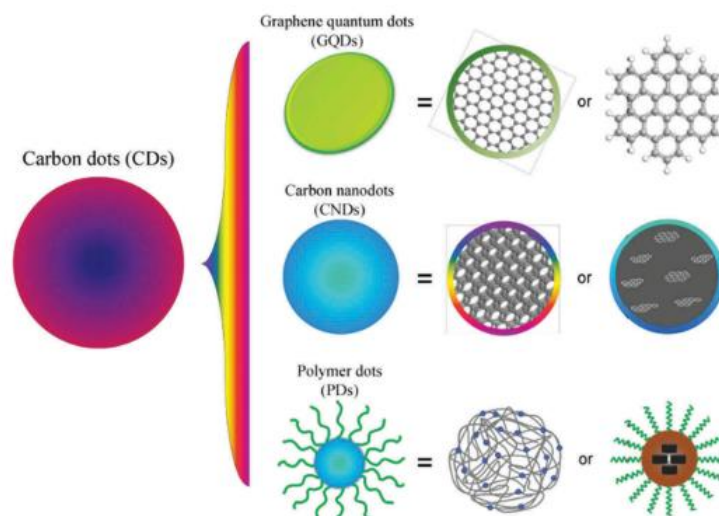
Kakao merupakan sumber yang kaya serat (40-26%), lipid (24-10%), protein (20-15%), karbohidrat (15%), dan zat gizi mikro (<2%) [13]. Semua mineral ini ditemukan dalam jumlah yang lebih besar dalam bubuk kakao daripada mentega kakao atau cairan cokelat. Bubuk juga mengandung kafein dan teobromin [14]. Dikarenakan kandungan senyawa karbonnya yang cukup tinggi, bubuk dari cokelat dapat menghasilkan karbon yang tinggi setelah proses karbonisasi. Sehingga selain untuk kesehatan, bubuk cokelat juga potensial sebagai bahan baku *carbon dot* yang efisien.

#### **II.2 Carbon Dots**

CDs merupakan salah satu nanopartikel *carbon-based* dengan karakteristik memiliki ukuran dibawah 10 nm. CDs pertama kali ditemukan pada tahun 2004 yang digunakan sebagai doping pada sintesis karbon nanotube. Pada tahun 2006 CDs mengalami perkembangan yakni sintesis dengan menggunakan laser ablasi [15]. Istilah umum "*carbon dot*" umumnya digunakan untuk material karbon dengan kulit terluar yang terdiri dari gugus fungsi karboksilat dan inti grafit pada bagian dalam yang mengandung atom oksigen dan nitrogen yang terikat secara kovalen [16].

Berdasarkan struktur inti, permukaan, serta sifatnya, CDs dapat diklasifikasikan ketiga kategori berbeda yakni: *Graphene Quantum*

*Dots* (GQD), *Carbon Nanodots* (CND), dan *Carbon Polymer Dots* (CPD), seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1 GQD adalah pecahan grafen yang berukuran lebih kecil dengan dimensi horizontal yang lebih besar dibandingkan grafen pada umumnya. GQD terdiri dari satu atau beberapa lembar grafen yang berlapis dengan kisi grafen yang terhubung ke gugus fungsional pada tepinya [17]. CND adalah nanopartikel berbasis karbon berukuran kecil dengan gugus kimia pada permukaannya, namun biasanya tidak memiliki struktur kisi kristal maupun fitur polimer. Pendaran dari CND berasal dari keadaan permukaan dan keadaan subdomain dalam inti karbon grafit tanpa efek kurungan kuantum dari ukuran partikel [18]. Yang terakhir, CPD mengandung inti karbon dengan gugus fungsi yang teragregasi maupun ikatan silang dari rantai polimer yang terletak pada permukaan. Struktur inti karbon dapat diklasifikasikan menjadi empat subkategori, termasuk dua jenis inti yang terkarbonisasi sempurna yakni mirip dengan CND. Lalu ada struktur karbon parakristalin, yakni struktur yang terdiri dari gugus karbon kecil yang dikelilingi oleh polimer bingkai, dan terakhir adalah struktur polimer ikatan silang dan ikatan erat yang sangat dehidrasi [19]. Fitur optik dan mekanisme CPD juga didominasi oleh keadaan permukaan, keadaan subdomain, keadaan molekuler, dan efek peningkatan emisi silang. Pada akhirnya, terdapat tiga jenis CD yang dapat dikendalikan keadaan permukaan emisi PLnya, yakni GQD, CND, dan CPD.



**Gambar 2.1.** Klasifikasi *Carbon Dots* dan Strukturnya [20].

### II.3 Metode Pemanasan *Microwave*

Prinsip kerja dari *microwave* yaitu dengan memancarkan radiasi gelombang elektromagnetik. Dengan menggunakan gelombang mikro, molekul air, lemak dan gula akan menyerap energi dari gelombang tersebut, sehingga akan menimbulkan proses pemanasan yang didefinisikan sebagai pemanasan dielektrik [21]. Molekul yang dipengaruhi oleh gelombang *microwave* merupakan molekul yang dapat menjadi dipol listrik akibat pengaruh medan yang berarti molekul tersebut memiliki muatan positif pada satu sisi dan muatan negatif satu sisi lainnya [22]. Dengan demikian molekul yang berupa dipol listrik tersebut akan berputar sejajar dengan arah medan yang diinduksi oleh pancaran *microwave*. Energi gelombang mikro menjadi energi panas memerlukan suatu media yang berinteraksi dan menyerap radiasi elektromagnetik gelombang mikro sedemikian rupa sehingga menghasilkan panas [23].

Iradiasi gelombang mikro menawarkan hemat energi, cepat, dan pemanasan seragam pada saat terjadinya reaksi, sehingga mempersingkat waktu reaksi (biasanya beberapa menit) dan meningkatkan hasil dan kualitas produk [24]. Dalam prosedur yang khas, produk alami dilarutkan dalam pelarut dan larutan tersebut kemudian dipanaskan dalam ruang *microwave*. CDs yang dihasilkan kemudian dapat dipisahkan dan dimurnikan [25]. *Microwave* merupakan radiasi elektromagnetik, terletak antara radiasi inframerah dan frekuensi radio, dengan panjang gelombang mulai dari 1 mm (300 GHz) hingga 1m (0,3 GHz) dan biasanya peralatan gelombang mikro yang paling umum memancarkan radiasi elektromagnetik pada 2,45 GHz [26]. Umumnya, metode gelombang mikro dapat memberikan pemanasan yang seragam dan secara efektif mengurangi waktu reaksi, sehingga distribusi ukuran partikel CDs menjadi rata [27]. Dapat menggunakan bahan alami sebagai media reaksi luminescent CDs hijau diperoleh dalam waktu satu menit di bawah radiasi gelombang mikro [28].

Teknik ini telah menjadi prosedur yang sangat signifikan dalam kimia sintetik dan menawarkan keuntungan yang berbeda seperti ramah lingkungan, hemat biaya, tidak beracun, mudah, terukur, murah, cepat, ini adalah metode produksi massal dan pemanasan seragam media reaksi, sehingga secara dramatis

mempersingkat waktu reaksi (biasanya beberapa menit) dan meningkatkan hasil dan kualitas produk [29]. Seperti diuraikan di atas, CD dapat dibuat dari sejumlah besar prekursor dan rute sintetis yang semuanya berdampak langsung pada sifat kimia, fisik, dan optiknya. Secara bersamaan, CDs dengan gugus hidrofilik dapat berfungsi sebagai pembawa untuk memuat bahan fungsional lainnya untuk membuat sensor *colorimetric* dengan sensitivitas tinggi salah satunya untuk logam berat [30].

#### **II.4 Aplikasi *Carbon Dots* sebagai Sensor Logam berat *Colorimetric-Based***

Pendaran (*Fluorescence*) dari CD memiliki keunggulan yakni emisi cahaya yang warna-warni, sifat optik yang dapat diatur, fotostabilitas yang sangat baik, dan serta biokompatibel, sehingga memiliki potensi yang menjanjikan sebagai sensor, seperti sensor logam berat [31]. Dalam beberapa tahun terakhir, telah banyak kajian mengenai penggunaan *Carbon Dots* sebagai sensor berbasis fluoresensi dan *colorimetric* [32]. Sensor kolorimetri berbasis nanopartikel logam telah mendapat perhatian yang cukup besar karena sensitivitasnya yang tinggi, kesederhanaannya dan biaya yang rendah [33]. Rangkaian sensor *colorimetric* memiliki potensi besar dalam mendeteksi dengan cepat sejumlah besar material yang terlibat dalam diagnostik klinis dan pemantauan lingkungan. Juga, mudah untuk membuat susunan sensor *colorimetric* berbasis kertas untuk identifikasi logam berat [34]. Ketika CDs tereksitasi akibat dikenai foton, elektron melompat ke keadaan tereksitasi dan kemudian kembali ke keadaan setimbang/keadaan dasar. Kelebihan energi dilepaskan melalui proses radiasi, yang menghasilkan emisi cahaya yang diketahui sebagai PL [35]. PL adalah fitur yang paling menarik dan penting dari CD, menentukan sifat optik-optiknya. Untuk sensor berbasis fluoresensi, deteksi dibuat berdasarkan: perubahan sifat optik. Dengan demikian, pemahaman yang baik tentang prinsip-prinsip PL membantu merancang penginderaan yang efektif strategi CD untuk deteksi logam berat [36].

$\text{Fe}^{3+}$  merupakan ion logam penting dalam kehidupan karena fungsi esensialnya dalam oksigen, metabolisme oksigen, transfer elektronik dan banyak proses katalitik [9]. Meskipun, besi memiliki peran penting dalam sistem kehidupan, pada konsentrasi yang lebih tinggi itu menunjukkan efek buruk pada

sel dan jaringan dengan mudah berpartisipasi dalam reaksi oksidasi-reduksi membentuk intermediet oksidatif reaktif [37]. Sementara itu,  $Pb^{2+}$  sangat mudah terakumulasi dalam sistem saraf dan kardiovaskular manusia ketika terkena udara yang terkontaminasi dan sumber air karena non-biodegradability. Jika konsentrasi  $Pb^{2+}$  adalah lebih tinggi dari 5 M dalam darah, dapat menyebabkan anemia, disfungsi reproduksi, sistem saraf disfungsi dan gangguan perkembangan. Selain itu, konsentrasi  $Pb^{2+}$  yang terlalu tinggi dapat bahkan mengakibatkan kematian. Oleh karena itu, perlu dikembangkan metode yang cepat dan sensitif untuk penentuan  $Pb^{2+}$  [8].

## II.5 Limit of Detection (LOD)

Tantangan utama pada pengembangan CDs sebagai detector yaitu nilai limit deteksi (LoD). Limit deteksi (LoD) adalah konsentrasi atau jumlah terkecil dari suatu analit dalam sampel yang dapat terdeteksi [38]. Limit deteksi juga merupakan parameter uji batas terkecil dari suatu alat atau instrument untuk mengukur sejumlah analit tertentu [39]. 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 limit deteksi tanpa menggunakan alat/instrument dapat dilakukan dengan memanfaatkan fenomena PL *quenching* pada sampel CDs. Sampel CDs memiliki intensitas fluoresensi pada jumlah tertentu. Penambahan suatu bahan/material pada sampel CDs tersebut akan membuat intensitas fluoresensi menurun. Interaksi ini menghasilkan sebuah kompleks non-fluoresensi yang mengakibatkan penurunan intensitas fluoresensi. 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 [40]. Persamaan Stern-Volmer adalah sebagai berikut:

$$\frac{F_0}{F} = Ksv[X] + 1 \quad (1)$$

Dimana:

F<sub>0</sub> : Intensitas fluoresensi sebelum penambahan logam

F : Intensitas fluoresensi setelah penambahan logam

K<sub>sv</sub> : Kemiringan

X : Konsentrasi logam yang digunakan.

Dari persamaan Stern-Volmer tersebut dapat diperoleh *slope* dan standar deviasi. Kemiringan dan standar deviasi tersebut kemudian digunakan untuk menghitung Limit deteksi. Limit deteksi dapat dihitung dengan cara [8]:

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

Dimana:

LoD : Limit Deteksi

SD : Standar Deviasi

S : kemiringan