

Sintesis Grafena Oksida dari Sekam Padi Sebagai Adsorben Ion Logam Berat (Pb, Cd, dan Sn)

Synthesis of Graphene Oxide from Rice Husk as an Adsorbent for Heavy Metal Ions (Pb, Cd, and Sn)

Allisra Marlyna Viona Towoliu¹, Henry Fonda Aritonang*¹, Audy Denny Wuntu¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi Manado

*Email korespondensi: henryaritonang@unsrat.ac.id

ABSTRACT

Graphene Oxide (GO), which can adsorb heavy metal ions Pb, Cd, and Sn, was synthesized from rice husks using the Hummers method with variations in furnace temperature (600 °C, 700 °C, and 800 °C). The structure, morphology and functional groups of rice husk GO were analyzed using XRD, SEM-EDS and FTIR instruments. The results showed that the synthetic rice husk GO had a crystallite size of 0.776 nm and showed the ability to adsorb heavy metal ions Pb, Cd and Sn. The adsorption test showed that rice husk GO synthesized at a temperature of 800 °C was relatively better at adsorbing Sn (67.38% adsorption) with a mass of rice husk GO of 0.04 g.

Key words: Adsorbent, graphene oxide, heavy metal, rice husk.

ABSTRAK

Telah disintesis Grafena Oksida (GO) dari sekam padi menggunakan metode Hummers dengan variasi suhu tanur (600 °C, 700 °C, dan 800 °C) yang dapat menyerap ion-ion logam berat Pb, Cd, dan Sn. Struktur, morfologi, dan gugus fungsi dari GO sekam padi telah dianalisis menggunakan instrument-instrumen XRD, SEM-EDS, dan FTIR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa GO sekam padi hasil sintesis memiliki ukuran kristalit sebesar 0,776 nm dan menunjukkan kemampuan menyerap ion-ion logam berat Pb, Cd, dan Sn. Uji adsorpsi menunjukkan bahwa GO sekam padi yang disintesis pada suhu 800 °C relatif lebih baik dalam menyerap Sn (67,38 % adsorpsi) dengan massa GO sekam padi 0,04 g.

Kata kunci: Adsorben, grafena oksida, logam berat, sekam padi.

PENDAHULUAN

Semakin berkembang pesatnya industri, maka limbah yang dihasilkan juga semakin besar. Salah satu industri yang menjadi perhatian saat ini adalah industri peralatan, elektronik, dan pabrik kimia yang menghasilkan limbah logam-logam berat. Logam berat merupakan unsur kimia yang beracun karena kadar berat jenis yang tinggi dibandingkan dengan air (Faridi dkk., 2022). Timah, timbal, dan kadmium merupakan racun yang umum pada logam berat. Limbah logam berat menyebabkan sumber air tercemar dan beracun karena sifat negatif dari logam berat tidak dapat terbiodegradasi dan dapat merusak kesehatan manusia seperti kanker, kerusakan sistem saraf, dan mengurangi pertumbuhan organ (Sulaiman dkk., 2021). Salah satu usaha untuk mengolah limbah logam berat adalah dengan proses adsorpsi karena metode adsorpsi merupakan metode yang relatif sederhana, biaya terjangkau, dan dapat menggunakan adsorben bahan alam dari sisa-sisa biomassa yang tidak terpakai (Widiyanto dkk., 2017).

Grafena Oksida (GO) merupakan material fungsional baru yang mengandung banyak gugus fungsi yang mengandung oksigen, seperti gugus karbonil, hidroksil, dan karboksil pada permukaannya yang dapat mengadsorpsi logam berat (Liou dkk., 2021). Grafena dan GO telah menarik banyak perhatian untuk aplikasi penggunaannya seperti pada bahan biomedis, pemurnian air, bidang terkait energi, penginderaan, adsorben, dan elektronik (Agarwal dkk., 2021). Material GO memiliki karakteristik menarik karena sensor permukaannya yang besar dan film konduktif transparan yang dapat

dimanfaatkan sebagai adsorben logam berat. GO dapat diproduksi melalui produksi grafit melalui sisa biomassa yang tidak terpakai seperti sekam padi menggunakan metode *Hummers* yang dimodifikasi (Hummers & Offeman, 1958).

Sekam padi (SP) merupakan limbah pertanian yang menyebabkan pemborosan sumber daya dan pencemaran lingkungan apabila langsung dibuang atau dibakar. Sifat kimia dan fisik sekam padi adalah mengandung SiO₂ 88.3%, Al₂O₃ 0.46%, Fe₂O₃ 0.67%, CaO 0.67%, MgO 0.44%, Na₂O₃ 0.12%, dan K₂O 2.91%. Limbah dari produk tersebut semakin meningkat dalam setiap produksi tahunan (Supriyanto dkk., 2018). Pembakaran sekam padi menghasilkan abu sekam padi yang kaya akan silika sebesar 98% (Dawei dkk., 2021). Setiap tahunnya, lebih dari 701 juta ton sekam padi dihasilkan. Namun sejumlah besar abu sekam padi sebanyak 140 juta ton terbuang (Weldekidan dkk., 2018). Pada saat ini, hanya sebagian kecil abu sekam padi yang dapat dimanfaatkan secara efisien sehingga menimbulkan masalah pembuangan limbah.

Melimpahnya abu sekam padi yang mengandung karbon di Indonesia dan belum banyak penelitian mengenai GO dari sekam padi, melatarbelakangi penelitian ini. Tujuan utama penelitian ini adalah untuk menguji penggunaan abu sekam padi sebagai sumber karbon aktif baru yang berbiaya rendah dan mempelajari penerapannya untuk menghilangkan limbah logam berat dari air.

BAHAN DAN METODE

Sekam padi diperoleh dari perkebunan masyarakat di desa Pangian Kota Kotamobagu Provinsi Sulawesi Utara. Hidrogen florida, natrium hidroksida, asam sulfat, kalium permanganat, hidrogen sulfida diperoleh dari Merck (Darmstadt, Germany), sedangkan larutan standar Pb, Cd, dan Sn diperoleh dari Sigma Aldrich.

Sintesis grafit dari sekam padi

Prosedur ini mengikuti prosedur Sujiono dkk. (2020). Sampel dihancurkan hingga halus menggunakan *crusher* dan diayak menggunakan ayakan 200 mesh untuk mencapai ukuran partikel 75µm. Serbuk sekam padi di karbonisasi pada suhu 600 °C, 700 °C, dan 800 °C selama 3 jam untuk memproduksi karbon yang tinggi pada serbuk sekam padi. Selanjutnya, sampel ditambahkan 40% HF untuk mengeluarkan komposisi yang tidak dibutuhkan, dan di aduk menggunakan *stirrer* dengan perbandingan sampel dan asam 1:3 selama 23 jam pada suhu 45 °C. setelah itu, larutan di tambahkan akuades dan NaOH 1 M sampai larutan mencapai pH 6-7 dan dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 110 °C selama 12 jam. Serbuk grafit dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR untuk mengetahui komposisi sampel.

Sintesis GO sekam padi

Sampel GO disintesis menggunakan metode *Hummers* yang dimodifikasi (Sherlala dkk., 2019). Sebanyak 3 g sampel ditambahkan H₂SO₄ pekat sebanyak 25 mL dan dikocok selama 30 menit didalam *ice bath*. Selama proses pengadukan, larutan ditambahkan 3 g KMnO₄ secara perlahan. Larutan kemudian dipindahkan kedalam *oil bath* dan diaduk selama 30 menit pada suhu 45 °C. Selanjutnya, larutan ditambahkan 50 mL akuades dan diaduk kembali selama 15 menit pada suhu 95 °C dan ditambahkan kembali akuades sebanyak 100 mL lalu diaduk kembali selama 30 menit. Tahap selanjutnya larutan ditambahkan H₂O₂ 30% sebanyak 5 mL secara perlahan dan diaduk selama 30 menit untuk mengeluarkan KMnO₄. Setelah itu, larutan dicuci menggunakan akuades hingga mencapai pH netral. Selanjutnya, larutan disaring dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 110 °C selama 12 jam untuk memproduksi serbuk GO. Serbuk GO hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FT-IR, SEM-EDS, dan XRD.

Pengujian adsorpsi ion logam berat

Logam berat diadsorpsi menggunakan metode Maylani dkk. (2016). Larutan standar Pb, Cd, dan Sn (1000 ppm) diencerkan menjadi 1 ppm dalam labu takar 250 mL dengan menambahkan 1,5 mL HNO₃. Selanjutnya, larutan standar Pb, Cd, dan Sn dengan konsentrasi 1 ppm digunakan untuk membuat larutan standar dengan konsentrasi 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ppb yang akan digunakan untuk pembuatan kurva kalibrasi (SNI 3554:2015). Metode pengujian adsorpsi terhadap logam berat Cd mengikuti

prosedur Maylani dkk. 2016. Sebagai konsentrasi awal larutan, dibuat larutan logam berat Cd dengan konsentrasi 1,5 ppb dalam labu ukur 250 mL. Kemudian, 5 buah erlenmeyer 100 mL diisi 10 mL logam berat Cd 1,5 ppb diikuti dengan penambahan 0,01 g serbuk GO. Larutan dihomogenkan menggunakan *shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 120 menit. Larutan kemudian disaring dan filtrat yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan AAS. Perhitungan % adsorpsi oleh adsorben dapat dihitung menggunakan persamaan (1):

$$\% \text{ adsorpsi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \dots\dots (1)$$

Keterangan : C_0 = Konsentrasi Awal
 C_t = Konsentrasi Akhir

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Grafit Sekam Padi

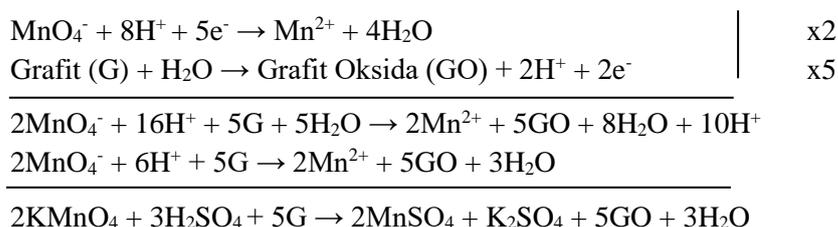
Sintesis grafit dilakukan menggunakan metode Sujiono dkk. (2020). Sintesis grafit diawali proses karbonisasi menggunakan tanur suhu 600 °C, 700 °C, dan 800 °C. Warna yang dihasilkan oleh sekam padi adalah hitam (Gambar 1). Hal ini terjadi dikarenakan proses karbonisasi yaitu proses mengubah sampel menjadi karbon berwarna hitam melalui pembakaran dengan udara terbatas.



Gambar 1. Karbonisasi Sekam Padi

Sintesis GO Sekam Padi

Sintesis GO dari sekam padi dilakukan menggunakan metode *Hummers* (Sherlala dkk., 2019) yang dimodifikasi. KMnO_4 merupakan oksidator kuat terutama dalam suasana asam, proses interkalasi meningkatkan efektivitas masuknya KMnO_4 ke dalam lapisan grafena untuk mengoksidasi arang. Proses oksidasi ini menyebabkan grafit mengalami penurunan kekuatan gaya *Van der Waals* antar lapisan sehingga akan memudahkan pengelupasan GO. Proses oksidasi dihentikan dengan penambahan H_2O_2 (Sjahriza & Herlambang, 2021). Reaksi oksidasi grafit menjadi GO diperkirakan berlangsung sebagai berikut (Chen dkk., 2022):



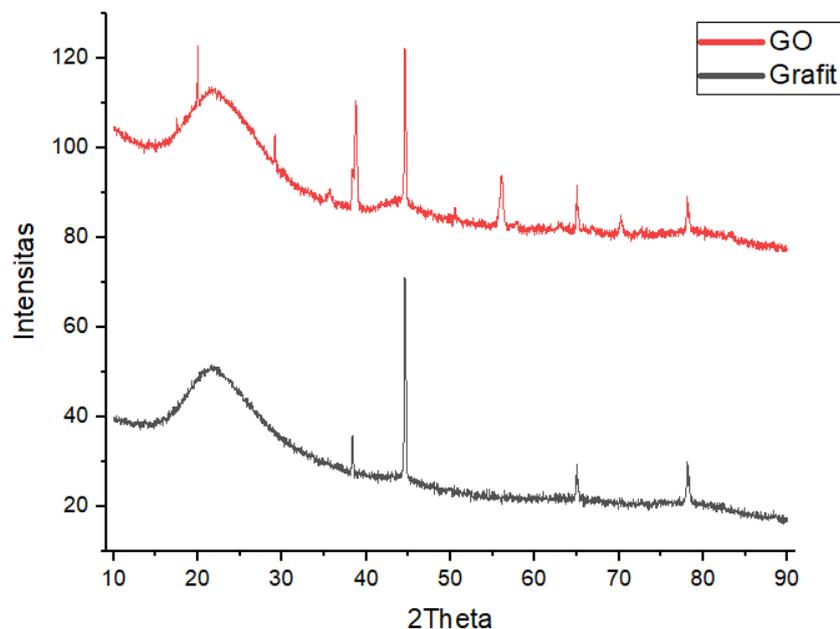
Hasil penelitian menunjukkan bahwa GO yang dihasilkan berbentuk serbuk yang berwarna hitam (Gambar 2) dan warna ini terjadi karena proses karbonisasi menggunakan tanur suhu relatif tinggi. GO yang dihasilkan dalam penelitian ini mirip dengan yang dilaporkan oleh Sjahriza & Herlambang (2021).



Gambar 2. GO Sekam padi

Karakterisasi GO Sekam Padi

Uji XRD dilakukan untuk mengkarakterisasi produk grafit dan GO hasil sintesis dengan mengetahui daerah 2θ -nya. Difraktogram hasil pengujian XRD ditunjukkan pada Gambar 3 dan puncak-puncak difraksi dominan ditunjukkan pada Tabel 1.



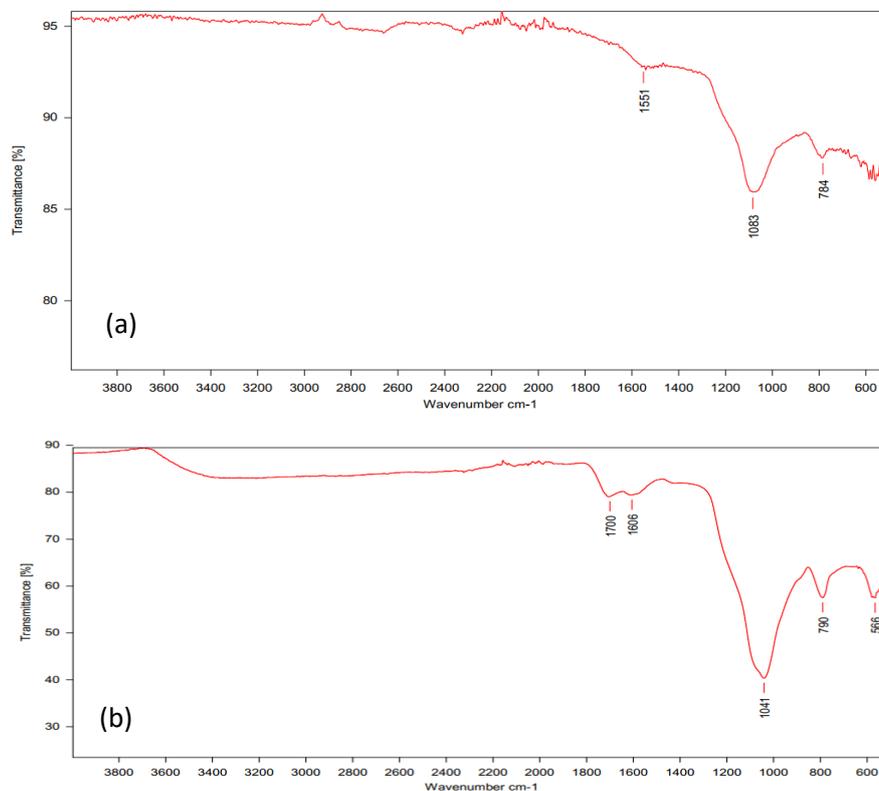
Gambar 3. Difraktogram grafit dan GO sekam padi suhu 800 °C

Tabel 1. Perbandingan daerah 2θ ($^{\circ}$)

Sampel	
Grafit ($^{\circ}$)	Grafena Oksida (GO) ($^{\circ}$)
21.80291	21.80596
	29,19334
38,41229	38,92445
44,68629	44,68629
	56,08194
65.04481	65,04481
	70.29449
78,10499	78.10499

Berdasarkan data pada Tabel 1, daerah 2θ grafit menunjukkan 5 puncak dominan yaitu pada 21.80291° , $38,41229^{\circ}$, $44,68629^{\circ}$, $65,04481^{\circ}$, dan $78,10499^{\circ}$. Daerah 2θ GO menunjukkan 5 puncak dominan yang sama dengan grafit yaitu pada 21.80596° , $38,92445^{\circ}$, $44,68629^{\circ}$, $65,04481^{\circ}$, dan $78,10499^{\circ}$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pola difraksi sampel GO hasil penelitian ini mirip dengan pola difraksi grafit. Grafit dan GO sekam padi juga memiliki pola difraktogram yang sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Nisa dkk. (2023). Pola difraksi dari puncak tersebut menghasilkan data *Full Width at Half Maximum* (FWHM) yang dapat digunakan untuk menghitung besar ukuran kristalit dari GO sekam padi menggunakan rumus persamaan Scherrer.

Karakterisasi FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsional yang terkandung di dalam sampel grafit dan GO sekam padi (Gambar 4).



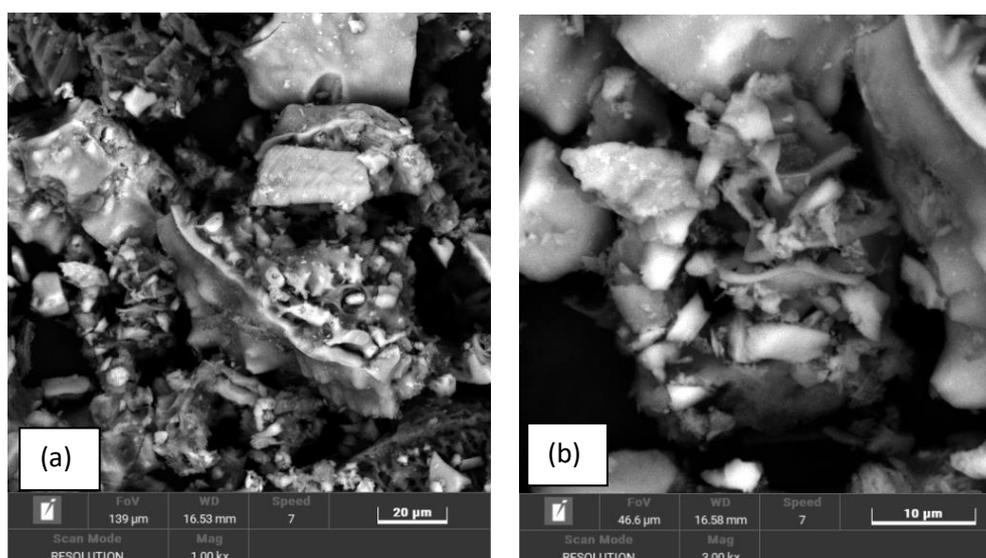
Gambar 4. Spektrum FTIR Grafit (a) dan GO Sekam Padi (b)

Gugus fungsi yang muncul dalam spektrum FTIR grafit dan GO sekam padi tertera pada Tabel 2. Spektrum FTIR sampel grafit terdiri dari puncak-puncak yang sesuai dengan berbagai gugus fungsi seperti C=C (1551 cm^{-1}), C-O (1083 cm^{-1}), dan Si-O (784 cm^{-1}) (Tabel 2). Dalam spektrum sampel GO sekam padi terdiri dari puncak-puncak yang sesuai dengan berbagai gugus fungsi seperti C=C (1606 cm^{-1}) yang bergeser, puncak C-O (1041 cm^{-1}) yang dihasilkan oleh vibrasi C-O, gugus C=O (1700 cm^{-1}) yang merupakan gugus fungsional yang muncul akibat karbonisasi pada grafit, dan Si-O (790 dan 566 cm^{-1}) yang dihasilkan oleh vibrasi Si-O-Si (Liou & Yuan, 2021). Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa GO sekam padi mengandung gugus karboksilat dan karbonil yang mengandung oksigen yang menunjukkan bahwa sintesis GO berbasis grafit dari sekam padi telah terbentuk (Nisa dkk., 2023). Adanya gugus fungsi yang mengandung oksigen memiliki potensi untuk menyerap molekul ion logam berat.

Tabel 2. Interpretasi Serapan FTIR Grafit dan GO Sekam Padi

Bilangan Gelombang (Cm^{-1})		Gugus Fungsi	Referensi
Grafit	GO		
1551	1606	C=C	Liou dan Yuan. 2021
1083	1041	C-O	Nisa dkk. 2023
	1700	C=O	Liou dan Yuan. 2021
784	790 dan 566	Si-O	Liou dan Yuan. 2021

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi GO hasil sintesis dari grafit sekam padi (Gambar 5). Gambar 5 menunjukkan bahwa morfologi GO berbentuk lempeng dengan ukuran yang bervariasi yang tampak pada perbesaran 1000x (Gambar 5a) dan 3000x (Gambar 5b). Morfologi SEM GO sekam padi memiliki morfologi yang hampir sama dengan morfologi SEM abu sekam padi, seperti yang dilaporkan oleh Khatimah & Muris (2016).



Gambar 5. Morfologi SEM. GO sekam padi perbesaran 1000x (a) dan GO sekam padi perbesaran 3000x (b)

Tabel 3. Unsur-unsur pada GO Sekam Padi

Unsur	Berat unsur (%)
C	72,89
O	9,89
Si	17,22
Total	100

Berdasarkan Tabel 3, pada sampel GO sekam padi terdeteksi tiga unsur utama yaitu karbon (C) dengan kandungan sebesar 72,89% (Wt%), oksigen (O) dengan kandungan sebesar 9,98% (Wt%), dan silika (Si) dengan kandungan sebesar 17,22% (Wt%).

Analisis AAS dilakukan untuk mengetahui apakah sampel GO dapat mengadsorpsi logam berat Cd, Pb, dan Sn (Tabel 4). Pada proses pengadsorpsian logam berat ini mengikuti prosedur SNI 3554:2015 yang telah ditetapkan oleh BARISTAND Manado.

Tabel 4. Jumlah penurunan adsorpsi terhadap larutan Pb, Cd, dan Sn

sampel	Suhu (°C)	konsentrasi awal analit (mg/L)			Rerata Konsentrasi Akhir (mg/L)			% Adsorpsi (%)		
		Pb	Cd	Sn	Pb	Cd	Sn	Pb	Cd	Sn
		Kontrol	7.9663	1.7751	19.7628	-	-	-	-	-
GO (0,01)		7.9663	1.7751	19.7628	7.2335	1.8158	11.8631	9.2	-2.3	40.0
GO (0,02)	600	7.9663	1.7751	19.7628	6.9352	1.8231	9.8491	12.9	-2.7	50.2
GO (0,04)		7.9663	1.7751	19.7628	6.4066	1.8092	9.6092	19.6	-1.9	51.4
GO (0,01)		7.9663	1.7751	19.7628	6.7782	1.8192	9.0658	14.9	-2.5	54.1
GO (0,02)	700	7.9663	1.7751	19.7628	6.2757	1.8188	10.6994	21.2	-2.5	45.9
GO (0,04)		7.9663	1.7751	19.7628	5.2446	1.7790	8.8197	34.2	-0.2	55.4
GO (0,01)		7.9663	1.7751	19.7628	5.9277	1.7749	8.4616	25.6	0.02	57.2
GO (0,02)	800	7.9663	1.7751	19.7628	4.9045	1.7239	6.5461	38.4	2.9	66.9
GO (0,04)		7.9663	1.7751	19.7628	3.5541	1.6563	6.4475	55.4	6.7	67.4

Analit ion Sn relatif lebih banyak terjerap oleh adsorben GO sekam padi untuk semua suhu sintesis, dan yang terbaik adalah suhu 800 °C dengan massa GO yang digunakan sebesar 0,04 gam (Tabel 4). Pada analit ion Cd terjadinya penurunan kapasitas adsorpsi karena pada proses karbonisasi suhu 600 °C dan 700 °C, arang sekam padi menghasilkan gugus CO yang relatif rendah. Hal ini juga terjadi karena tingginya konsentrasi ion Cd dan massa adsorben GO yang rendah sehingga adsorben tidak mampu menjerap ion Cd. Menurunnya kapasitas adsorpsi juga disebabkan oleh belum sempurnanya proses adsorpsi karena waktu kontak yang digunakan belum cukup untuk mengikat ion logam Pb oleh sisi aktif adsorben. Oleh karena itu, jumlah adsorben dan suhu karbonisasi yang digunakan berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi GO sekam padi terhadap ion Cd (Saef dkk., 2022).

KESIMPULAN

Komposit GO telah disintesis menggunakan metode Hummers termodifikasi menggunakan bahan dasar sekam padi. Analisis FTIR membuktikan bahwa komposit GO telah terbentuk berdasarkan gugus fungsional yang muncul. Analisis XRD dan SEM-EDX membuktikan bahwa nanopartikel GO terbentuk dengan ukuran kristalit sebesar 0,776 nm. Penjerapan terhadap ion logam berat juga membuktikan bahwa komposit GO memiliki aktivitas yang baik dalam mengadsorpsi ion logam berat Sn sebesar 67,38% menggunakan nanopartikel GO sebanyak 0,04 g dan suhu sintesis 800 °C.

DAFTAR PUSTAKA

- Agarwal, V. & Zetterlund, P.B. 2021. Strategies for Reduction of Graphene Oxide: A Comprehensive Review. *Chemical Engineering Journal*. 405(2021), 127018.
- Chen, X., Qu, Z., Liu, Z., & Ren, G. 2022. Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphite Oxide by the Hummers Method. *Acs Omega*. 7(2022), 23503-23510.
- Faridi, S., Yousefian, F., Roostaei V., Harrison, R.M., Azimi, F., Niazi, S., Naddafi, K., Momeniha, F., Malkawi, M., Safi, H.A.M., Rad, M.K. & Hassanvand, M.S. 2022. Source Apportionment, Identification and Characterization, and Emission Inventory of Ambient Particulate Matter in 22 Eastern Mediterranean Region Countries: A Systematic Review and Recommendations for Good Practice. *Environmental Pollution*. 310(1), 119889.
- Hummers, W.S. & Offeman, R.E. 1985. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80(1958),1339.
- Khatimah, K. & Irhamsyah, M.A. 2016. Pengaruh Penambahan Abu Sekam Padi Terhadap Sifat Mekanik dan Struktur Mikro Geopolimer Berbahan Dasar Lempung Laterite. 12 (3), 316-323.
- Liou, T.H. & Liou, Y.H. 2021. Utilization of Rice Husk Ash in the Preparation of Graphene-Oxide-Based Mesoporous Nanocomposites with Excellent Adsorption Performance. *Materials*. 14(5), 1214.
- Maylani, S.A., Sulistyarningsih, T., & Kusumastuti, E. 2016. Preparasi Nanopartikel Fe₃O₄ (Magnetite) serta Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Kadmium. *Indonesia Journal of Chemical Science*. 5(2). 130-135.
- Nisa, A.K., Supriyanto, G., & Ibrahim, W.A.W. 2023. Preparation and Characterization of Graphene Oxide-Fe₃O₄ from Rice Husk. *Journal of Chemistry*. 11(1), 29-34.
- Saef, S.K., Vina, A., & Adi, M.S. 2022. Adsorpsi Ion Logam Cd(II) oleh Selulosa Limbah Sabut Kelapa sebagai Adsorben Berbiaya Murah. *Seminar Nasional 2022*. 15 (2022), 2774-6585.
- Sherlala, A., Rahman, A., Bello, M., & Buthiyappan, A. 2019. Adsorption of Arsenic Using Chitosan Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite. *Journal of Environmental Management*. 246(1), 547-556.
- Sjahriza, A. & Herlambang, S. 2021. Sintesis Grafena dari Arang Tempurung Kelapa untuk Aplikasi Antibakteri dan Antioksidan. *Jurnal Ilmu Kimia dan Terapan*. 8(2), 51-58,
- Sujiono, E.H., Zurnansyah, Zabrian, D., Dahlan, M.Y., Amin, B.D., Samnur, & Agus, J. 2020. Graphene Oxide Based Coconut Shell Waste: Synthesis by Modified Hummers Method and Characterization. *Heliyon*. 6 (8), 2-8.
- Sulaiman, S., Aziz, R.S., Ismail, I., Man, H.C., Yusof, K.F.M., Abba, M.U., & Katibi K.K. 2021. Adsorptive Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solution Using a Magnetite Nano-Adsorbent from Mill Scale Waste: Synthesis, Characterization, Adsorption and Kinetic Modelling Studies. *Nanoscale Research Letters*. 16(1), 168.
- Supriyanto, G., Rukman, N.K., Nisa, A. K., Jannatin, M., Piere, B., Abdullah, M.Z., Fahmi, & Kusuma, H.S. 2018. Graphene Oxide from Indonesian Biomass: Synthesis and Characterization. *Bioresources Journal*. 13(3), 4832-4840.
- Widiyanto, T., Yuliawati, T., & Susilo A.A. 2017. Adsorpsi Logam Berat (Pb) dari Limbah Cair dengan Adsorben Arang Bambu Aktif. *Jurnal Teknologi Bahan Alam*. 1(1), 17-23.