



**ITS**  
Institut  
Teknologi  
Sepuluh Nopember

**SKRIPSI**

**STUDI KOMPUTASI PENENTUAN SIFAT  
STRUKTURAL DAN ELEKTRONIK DOPING N-  
GRAFENA SEBAGAI ADSORBEN PADA  
ADSORPSI ZAT WARNA METIL JINGGA**

**TANTIANA MARLITA PRAHASWATI  
NRP. 0121154000053**

**Dosen Pembimbing  
Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si.**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**



**ITS**  
Institut  
Teknologi  
Sepuluh Nopember

**SCRIPT**

**COMPUTATIONAL STUDY TO DETERMINE  
STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES  
OF NITROGEN DOPED GRAPHENE AS  
ADSORBEN IN THE ADSORPTION OF  
METHYL ORANGE DYE**

**TANTIANA MARLITA PRAHASWATI  
NRP. 0121154000053**

**Advisor Lecturer  
Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF SCIENCE AND DATA ANALITICS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

**STUDI KOMPUTASI PENENTUAN SIFAT STRUKTURAL  
DAN ELEKTRONIK DOPING N-GRAFENA SEBAGAI  
ADSORBEN PADA ADSORPSI ZAT WARNA METIL  
JINGGA**

**SKRIPSI**

Disusun untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Program Studi S-1  
Departemen Kimia  
Fakultas Sains dan Analitika Data  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Oleh :

**TANTIANA MARLITA PRAHASWATI**  
**NRP. 0121154000053**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

**LEMBAR PENGESAHAN**

**STUDI KOMPUTASI PENENTUAN SIFAT STRUKTURAL  
DAN ELEKTRONIK DOPING N-GRAFENA SEBAGAI  
ADSORBEN PADA ADSORPSI ZAT WARNA METIL  
JINGGA**

**SKRIPSI**

**Oleh:**

**TANTIANA MARLITA PRAHASWATI**

**NRP. 01211540000053**

**Surabaya, 17 Januari 2020**

**Menyetujui,**

**Dosen Pembimbing**



**Dr. Yuly Kusumawati, S. Si., M. Si.**

**NIP. 19810128 200812 2 003**

**Mengetahui,  
Kepala Departemen Kimia FSAD ITS**



**DEPARTEMEN  
Prof. Dr. ~~Kenat~~, Fredy Kurniawan, M.Si.**

**NIP. 19740428 199802 1 001**

Karya ini saya persembahkan untuk  
Mama, adek, keluarga tercinta  
Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si  
serta teman-teman GOLDSCHMIDT

# STUDI KOMPUTASI PENENTUAN SIFAT STRUKTURAL DAN ELEKTRONIK DOPING N-GRAFENA SEBAGAI ADSORBEN PADA ADSORPSI ZAT WARNA METIL JINGGA

Nama : Tantiana Marlita Prahaswati  
NRP : 0121154000053  
Departemen : Kimia  
Pembimbing : Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si

## ABSTRAK

Grafena merupakan material yang berpotensi sebagai adsorben karena memiliki luas permukaan yang besar yakni sebesar  $2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Modifikasi struktur grafena dengan doping atom N bertujuan untuk memperluas sisi aktif grafena. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan studi mengenai pengaruh doping N terhadap sifat adsorpsi grafena secara komputasi dengan metode *density functional theory (DFT)*. Validasi model grafena dilakukan dengan variasi jumlah cincin karbon heksagonal, diperoleh hasil bahwa grafena dengan 31 cincin karbon heksagonal memiliki sifat yang mirip dengan grafena murni. Optimasi geometri N-grafena konfigurasi kuartener memiliki kestabilan molekul terbaik dibandingkan konfigurasi struktur lainnya dengan energi sebesar  $-2.018.547 \text{ kkal/mol}$  dan *bandgap* sebesar  $0,786 \text{ eV}$ . Mekanisme Adsorpsi metil jingga oleh grafena dan N-grafena dalam penelitian ini, diperoleh bahwa adsorpsi bersifat fisisorpsi dan endotermik. N-grafena kuartener merupakan adsorben terbaik untuk adsorpsi metil jingga dengan energi adsorpsi sebesar  $1,12 \text{ kkal/mol}$ .

**Kata Kunci:** Adsorpsi, *Bandgap*, *Doping*, Grafena, N-grafena, Optimasi Geometri

**COMPUTATIONAL STUDY TO DETERMINE STRUCTURE  
AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NITROGEN  
DOPED GRAPHENE AS ADSORBENT IN THE  
ADSORPTION OF METHYL ORANGE DYE**

**Name** : Tantiana Marlita Prahawati  
**NRP** : 01211540000053  
**Department** : Chemistry  
**Advisor Lecturer** : Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si

**ABSTRACT**

Graphene is a material that has the potential as an adsorbent because it has a large surface area of  $2,630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Structure modification of graphene by doping N atoms aims to expand the active site of graphene. Therefore, in this research a study was carried out on the effect of N doping on the adsorption properties of graphene computationally using the density functional theory (DFT) method. Validation of graphene models is done by varying the number of hexagonal carbon rings, the result showed that graphene with 31 hexagonal carbon rings has properties similar to pure graphene. Geometric optimization of N-graphene quaternary configuration has the best molecular stability compared to other configurations with the energy  $-2,018,547 \text{ kcal / mol}$  and bandgap  $0.786 \text{ eV}$ . The mechanism of methyl orange adsorption by graphene and N-graphene in this research, it was found that adsorption is physical and endothermic. Quaternary N-graphene is the best adsorbent for methyl orange adsorption with the adsorption energy is  $1.12 \text{ kcal / mol}$ .

**Keywords:** Adsorption, Bandgap, Doping, Geometric Optimization, Graphene, N-Graphene

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa karena atas izin, pertolongan, dan kehendak-Nya, skripsi berjudul ***“STUDI KOMPUTASI PENENTUAN SIFAT STRUKTURAL DAN ELEKTRONIK DOPING N-GRAFENA SEBAGAI ADSORBEN PADA ADSORPSI ZAT WARNA METIL JINGGA”*** dapat diselesaikan dengan baik.

Penyusunan skripsi ini dapat terselesaikan berkat adanya bantuan dan kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan terima kasih dengan segala ketulusan dan kerendahan hati kepada:

1. Dr. Yuly Kusumawati, S.Si, M.Si., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan ilmu, waktu, tenaga, perhatian, arahan, motivasi, dan nasihat dalam membimbing penulis hingga selesai.
2. Prof. Dr. rer. nat, Fredy Kurniawan, M.Si. selaku Kepala Departemen Kimia Fakultas Sains dan Analitika Data atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
3. Dr. Drs. Djoko Hartanto, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi yang telah memberikan fasilitas penunjang dalam penelitian,
4. Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D selaku dosen wali yang telah meluangkan waktu dan memberikan arahan serta masukan kepada penulis selama menjalani pendidikan di Departemen Kimia FSAD ITS,
5. Seluruh dosen dan karyawan Departemen Kimia FSAD ITS atas ilmu dan dedikasinya,
6. Orang tua penulis yang selalu memberikan doa, perhatian, dan dukungan,
7. Teman-teman *Goldschmidt* 2015 dan anggota Laboratorium Kimia Material dan Energi atas solidaritas, kekeluargaan, dan dukungan yang telah diberikan,

8. Semua pihak yang membantu dalam penyelesaian tugas akhir ini, yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa di dalam penulisan skripsi ini tidak lepas dari kekurangan karena keterbatasan kemampuan, pengetahuan, dan pengalaman yang penulis miliki. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun. Akhir kata, penulis berharap agar tugas akhir ini dapat memberikan manfaat dan pengetahuan bagi para pembaca.

Surabaya, 17 Januari 2020

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Grafena.....	5
2.1.1 Doping N-grafena.....	7
2.2 Zat Warna Metil Jingga.....	9
2.3 Adsorpsi.....	10
2.3.1 Grafena Sebagai Adsorben untuk Adsorpsi Zat Warna Anionik.....	11
2.4 Teori pada Kimia Komputasi.....	12
2.4.1 Kimia Kuantum.....	12
2.4.2 Density Functional Theory (DFT).....	14
2.4.3 Basis Set.....	17
2.4.4 Fungsi Korelasi-Pertukaran B3LYP.....	18
2.5 Model dalam Kimia Komputasi.....	18
2.5.1 Kimia Komputasi.....	18
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	21
3.1 Alat.....	21

3.1.1	Perangkat Keras ( <i>Hardware</i> ) .....	21
3.1.2	Perangkat Lunak ( <i>Software</i> ).....	21
3.2	Metode Kerja.....	22
3.2.1	Pembuatan Model Struktur dan <i>Input File</i> .....	22
3.2.2	Optimasi Geometri .....	23
3.2.3	Visualisasi 3 Dimensi (3D) Data Perhitungan .....	23
3.2.4	Interaksi antara Senyawa Grafena dan N-grafena dengan Zat Warna Metil Jingga .....	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		25
4.1	Validasi Model Struktur Grafena .....	25
4.1.1	Validasi Model Senyawa Grafena Efek dari Pengaruh Jumlah Cincin Karbon Heksagonal terhadap Kestabilan Molekul .....	25
4.1.2	Validasi Model Senyawa Grafena Efek dari Pengaruh Jumlah Cincin Karbon Heksagonal terhadap Sifat Elektronik.....	27
4.2	Doping Atom N pada Grafena .....	29
4.2.1	Pengaruh Doping N-grafena terhadap Sifat Struktural Grafena .....	29
4.2.2	Pengaruh Doping N-grafena terhadap Sifat Elektronik .....	32
4.3	Optimasi Geometri Zat Warna Metil Jingga .....	35
4.4	Interaksi Adsorben dengan Zat Warna Metil Jingga.....	36
4.4.1	Pengaruh Posisi Zat Warna Metil Jingga pada Proses Adsorpsi oleh Grafena .....	36
4.4.2	Pengaruh Variasi Adsorben pada Proses Adsorpsi Metil Jingga.....	39
BAB V KESIMPULAN .....		41
5.1	Kesimpulan .....	41
5.2	Saran .....	41
DAFTAR PUSTAKA.....		43
LAMPIRAN.....		53

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur karbon $sp^2$ terkonjugasi dalam Grafena (Yang dkk., 2018).....	5
Gambar 2.2	Spektra Raman (a) Grafit (b) Grafena (Ferarri dkk., 2006; Spyrou, 2014).....	6
Gambar 2.3	Difraktogram XRD (a) Grafit (b) Grafena Oksida (c) Grafena (Zhang dkk., 2010; Spyrou dkk., 2014) .....	7
Gambar 2.4	N-Grafena dengan berbagai Konfigurasi Struktur (Kaur dkk., 2018) .....	8
Gambar 2.5	Citra SEM (a) Grafena Oksida (b) N-Grafena Oksida (Chen dkk., 2014) .....	8
Gambar 2.6	Spektra Raman dari N-grafena (Liu dkk., 2006) .....	9
Gambar 2.7	Struktur Metil Jingga (Silviyanti, 2012) .....	10
Gambar 3.1	Rancangan Struktur 2D Senyawa Target.....	22
Gambar 4.1	Hasil Optimasi Geometri Grafena dengan Variasi Jumlah Cincin Heksagonal .....	26
Gambar 4.2	Grafik Energi Bandgap dari Klaster Grafena .....	28
Gambar 4.3	Grafik DOS dari Klaster Grafena dengan Variasi Jumlah Cincin Heksagonal .....	28
Gambar 4.4	Hasil Optimasi Geometri Grafena .....	29
Gambar 4.5	Hasil Optimasi Geometri Grafena terdoping N dengan berbagai Konfigurasi Struktur .....	30
Gambar 4.6	Grafik DOS dari Klaster Grafena dengan Variasi Tipe Konfigurasi Doping-N.....	33
Gambar 4.7	Kerapatan Elektron $\pi$ Konjugasi (a) Grafena (b) N-grafena Kuarterner (c) N-grafena Piridinik (d) N-grafena Pirolik .....	34
Gambar 4.8	Hasil Optimasi Geometri Zat Warna Metil Jingga .....	35
Gambar 4.9	Kerapatan Elektron $\pi$ Konjugasi Zat Warna Metil Jingga Hasil Visualisasi Orbital HOMO-LUMO.....	35

Gambar 4.10 Hasil Optimasi Geometri Gabungan Grafena dan Metil Jingga dengan Variasi Rancangan Posisi Zat Warna .....	38
Gambar 4.11 Hasil Optimasi Geometri Gabungan Grafena dan Metil Jingga dengan Variasi Adsorben .....	40

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Metil Jingga (National Center for Biotechnology Information,2008) .....	10
Tabel 4.1 Besar Energi Molekul dari Grafena dengan Variasi Jumlah Cincin Karbon Heksagonal .....	26
Tabel 4.2 Besar Energi Molekul Grafena dan N-Grafena dengan Berbagai Tipe Konfigurasi .....	31
Tabel 4.3 Besar Energi Bandgap Grafena dan N-Grafena dengan Berbagai Tipe Konfigurasi .....	32
Tabel 4.4 Besar Energi Adsorpsi dan Sifat Struktural dari Variasi Posisi Zat Warna pada Proses Adsorpsi .....	37
Tabel 4.5 Besar Energi Adsorpsi dan Sifat Struktural dari Variasi Adsorben Grafena dan N-Grafena untuk Menjelaskan Mekanisme Proses Adsorpsi .....	39

## DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A: SKEMA KERJA.....	53
A. 1    Optimasi Geometri dan Frekuensi Senyawa Target .....	53
A. 2    Optimasi geometri lanjutan untuk Interaksi Metil Jingga dan Grafena .....	54
LAMPIRAN B: MUATAN PARSIAL MULLIKEN OPTIMASI GEOMERTI N-GRAFENA.....	55
B. 1    Muatan Parsial Mulliken N-grafena Kuartener ....	55
B. 2    Muatan Parsial Mulliken N-grafena Piridinik .....	56
B. 3    Muatan Parsial Mulliken N-grafena Pirolidik .....	57
LAMPIRAN C: OPTIMASI GEOMETRI GABUNGAN METIL JINGGA dan N-GRAFENA.....	58
C. 1    Grafena.....	58
C. 2    N-grafena Kuartener.....	61
C. 3    N-grafena Piridinik.....	63
C. 4    N-grafena Pirolidik.....	65
LAMPIRAN D: FILE <i>INPUT</i> OPTIMASI GEOMETRI SENYAWA TARGET PADA <i>SOFTWARE</i> GAUSSIAN.....	67
LAMPIRAN E: FILE <i>INPUT</i> GABUNGAN OPTIMASI GEOMETRI LANJUTAN PADA <i>SOFTWARE</i> GAUSSIAN .....	69
LAMPIRAN F: FILE <i>OUTPUT</i> GAUSSIAN .....	71



## **BAB I PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Grafena merupakan material yang telah dipelajari secara intensif dalam beberapa dekade ini melalui aplikasi dan modifikasinya sebagai material konduktor. Grafena bersifat semimetalik karena memiliki pita elektron  $\pi$  bonding (pita valensi) dan pita  $\pi^*$  antibonding (pita konduksi) yang saling bertumpang-tindih (Baniya, 2018). Grafena memiliki sistem elektron  $\pi$  konjugasi yang sangat panjang yang mempengaruhi sifat dari grafena. Grafena memiliki kemampuan konduktivitas termal dan mekanik yang baik serta sifat elektronik sebagai material penghantar listrik yang sangat baik (Allen dkk., 2010). Grafena memiliki sifat unik diantaranya adalah memiliki modulus young sebesar 1 TPa, kekuatan tensil sebesar 130 GPa, sifat transparansi optikal yaitu kemampuan untuk mentranmitasikan sinar tampak dan IR sebesar 97%, konduktivitas termal yang tinggi yakni sebesar  $5000 \text{ WmK}^{-1}$ , stabil terhadap udara dan kelembapan pada suhu  $<300^\circ\text{C}$  dan penghantar transfer muatan yang baik yaitu sebesar  $100.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  saat temperatur kamar (Geim dkk., 2007; Lee dkk., 2008; Ng dkk., 2018).

Oleh sebab sifatnya yang unik dan banyak memiliki manfaat, grafena mengundang banyak minat dari para peneliti untuk lebih mengembangkan sifatnya. Inovasi terbaru yang dikembangkan oleh para peneliti guna mendapatkan sifat unik grafena yang tak memiliki bandgap adalah modifikasi struktur grafena. Modifikasi struktur grafena diperlukan guna meningkatkan kemampuan untuk menghantarkan transfer muatan, mengurangi resistansi listrik, meningkatkan sifat elektronik dan magnetik yang ditinjau dari elektron spin (Wang, 2011). Salah satu contoh dari modifikasi struktur grafena adalah doping senyawa pengotor atau dopan. Metode doping dipilih guna untuk merubah sistem hibridisasi atom  $\text{Csp}_2$  dalam klaster grafena

sehingga mampu mengubah sifat fisik dan kimia grafena. Dopan atom Nitrogen dipilih karena atom N memiliki jari-jari atom yang menyerupai atom C. Meningkatnya sifat konduksi logam dari grafena diakibatkan oleh adanya pasangan atom bebas milik atom N yang mempengaruhi struktur sistem elektron  $\pi$  konjugasi dalam grafena (Gao dkk., 2012).

Studi komputasi dengan metode DFT telah banyak dilakukan oleh para peneliti untuk menentukan struktur dari N-grafena akibat pendopongan satu atom N dalam grafena. Doping N pada grafena akan mempengaruhi beberapa sifat dan struktur grafena diantaranya adalah peningkatan sisi aktif pada permukaan grafena yang menimbulkan grafena lebih sensitif pada suatu bahan kimia sehingga N-grafena juga dapat digunakan sebagai material sensor gas berbahaya (Villalpando-Paez dkk., 2004), dapat mengubah struktur karbon dalam kluster grafena yang ditunjukkan adanya perubahan panjang C-C yang menjadi lebih panjang dibandingkan ikatan C-N (Fujimoto dkk., 2011), dapat membuka energi celah pita sebesar 0,3 eV (Zhao, 2011). Ketiga penelitian diatas hanya menggunakan grafena yang memiliki diameter kecil sehingga diperoleh hasil yang kurang akurat untuk menjelaskan efek pendopongan terhadap sifat termal dan elektronik grafena, sehingga perlu untuk dilakukan penelitian lebih lanjut dengan mencari model grafena yang sesuai dengan sifat grafena murni.

Interaksi antar atom dalam grafena erat kaitannya dengan kinerja grafena dalam berbagai proses aplikasinya diantaranya grafena sebagai katalis dalam reaksi katalisis, grafena sebagai material baterai dan kapasitor. Studi komputasi telah dilakukan oleh beberapa peneliti untuk mempelajari sisi aktif grafena dari mekanisme adsorpsi suatu molekul inert. Studi komputasi kemampuan adsorpsi grafena hanya menggunakan molekul kimia yang memiliki diameter yang kecil contohnya molekul monoatomik seperti Zr dan O (Sanchez-paisal dkk., 2008; Ito dkk., 2008), molekul diatomik yaitu  $H_2$  (Ganji dkk., 2015) dan senyawa  $CO_2$  (Noei, 2016), diperoleh hasil yang kurang mampu

untuk menjelaskan sisi akif grafena secara akurat. Oleh sebab itu, dalam penelitian ini dilakukan studi komputasi untuk menentukan sifat struktural dan elektronik dari doping N-grafena dengan validasi diameter grafena terlebih dahulu melalui variasi jumlah cincin karbon heksagonal guna diperoleh model grafena yang memiliki sifat yang mirip dengan grafena murni. Kemudian model grafena yang sesuai dengan grafena murni tersebut akan dilakukan pendopingan sehingga diperoleh tiga konfigurasi struktur N-grafena yaitu kuartener, piridinik dan pirolis. N-grafena dan grafena tak terdoping selanjutnya akan diuji interaksi antar atomnya pada proses adsorpsi metil jingga yang bertujuan agar mampu menjelaskan mekanisme proses adsorpsi metil jingga oleh N-grafena dan grafena, serta penggunaan metil jingga yang memiliki diameter yang besar diharapkan mampu menjelaskan sisi aktif grafena dan N-grafena secara rinci.

## **1.2 Perumusan Masalah**

Grafena merupakan salah satu alotrop dari atom karbon yang berpotensi sebagai adsorben karena merupakan material berpori dengan luas permukaan sebesar  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Kumari dkk., 2016). Grafena yang memiliki energi celah pita yang setara dengan nol sehingga dalam penelitian ini dilakukan pendopingan Nitrogen guna meningkatkan sifat elektronik dan memperluas sisi aktif grafena. Eksperimen yang telah dilakukan oleh Lu dkk (2014) sebelumnya, menyatakan bahwa pendopingan Nitrogen mampu mengubah morfologi grafena menjadi lebih berpori yang ditunjukkan dengan grafena memiliki volum pori sebesar  $342 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  dan meningkatkan luas permukaan dari grafena sebesar  $465 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Pada penelitian ini juga dilakukan studi aplikasi grafena dan N-grafena terhadap adsorpsi zat warna metil jingga.

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh doping nitrogen pada grafena terhadap sifat dan karakteristik

adsorpsi zat warna anionik yaitu metil jingga melalui perhitungan komputasi dengan metode DFT (*Density Functional Theory*).

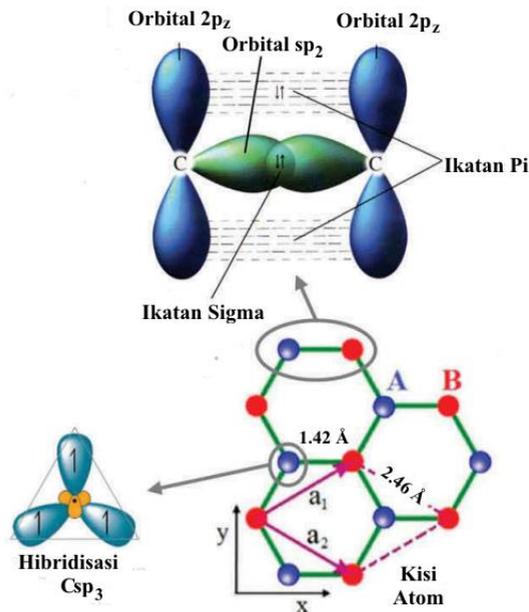
#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap pengembangan penelitian mengenai aplikasi grafena untuk adsorpsi zat warna anionik, khususnya zat warna metil jingga.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

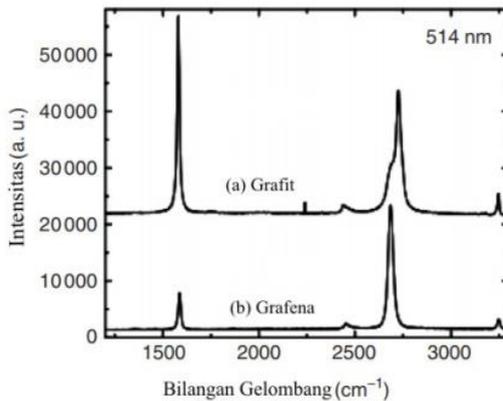
### 2.1 Grafena

Grafena merupakan salah satu alotrof dari atom karbon yang melimpah di bumi dan bersifat stabil (Dai dkk., 2013). Grafena merupakan material yang memiliki susunan atom karbon  $sp^2$  terkonjugasi dalam bentuk cincin karbon heksagonal dan tersusun menyerupai sarang lebah. Struktur karbon  $sp^2$  terkonjugasi disajikan pada Gambar 2.1. Grafena merupakan material monolayer yang tersedia di alam dalam bentuk grafit, yang terdiri dari tumpukan grafena monolayer yang terikat secara ikatan van der Waals dengan jarak antar lapisan monolayer grafena sebesar 0,335 nm (Cahyani, 2018).



Gambar 2.1 Struktur karbon  $sp^2$  terkonjugasi dalam Grafena (Yang dkk., 2018)

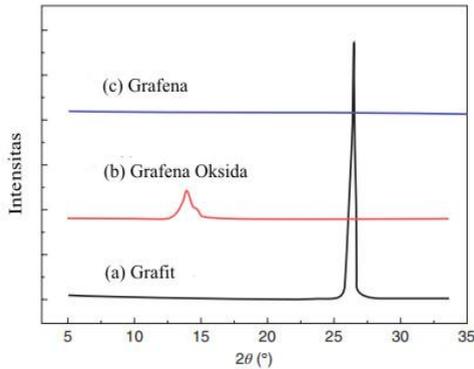
Beberapa dekade ini, grafena banyak dikembangkan para peneliti karena sifatnya yang unik yaitu memiliki konduktivitas panas dan listrik yang sangat baik, serta dapat mampu menghantarkan muatan elektron karena memiliki mobilitas yang baik. Oleh sebab itu, grafena biasanya digunakan sebagai material dalam industri elektronik (Alhabradi, 2018). Grafena dapat disintesis melalui berbagai macam metode diantaranya adalah *mecahanical exfoliation*, reduksi GO, *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Metode reduksi GO adalah metode yang sering digunakan untuk mensintesis grafena (Berutu, 2016).



Gambar 2.2 Spektra Raman (a) Grafit (b) Grafena (Ferarri dkk., 2006; Spyrou, 2014)

Karakterisasi sifat kimia grafena dapat ditentukan melalui karakterisasi Raman dan XRD. Karakterisasi grafena melalui Raman disajikan pada Gambar 2.2, diperoleh hasil bahwa terdapat 2 puncak spektra Raman karakteristik grafena yakni pita G dan pita G' masing-masing pada gelombang 1.580 cm<sup>-1</sup> dan 2.700 cm<sup>-1</sup>. Puncak pita G menjelaskan bahwa banyaknya layer dari grafena yang ditunjukkan dari intensitas spektra puncak tersebut. Gambar 2.3 merupakan difraktogram XRD dari grafena, grafena oksida

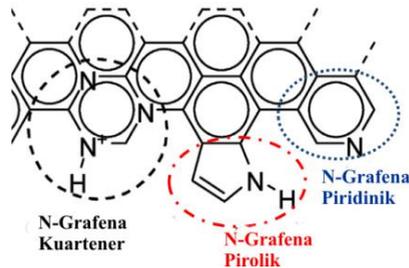
dan grafit, diperoleh hasil bahwa puncak kisi kristal grafena berada pada  $2\theta = 26,6^\circ$  (Spyrou dkk., 2014).



Gambar 2.3 Difraktogram XRD (a) Grafit (b) Grafena Oksida (c) Grafena (Zhang dkk., 2010; Spyrou dkk., 2014)

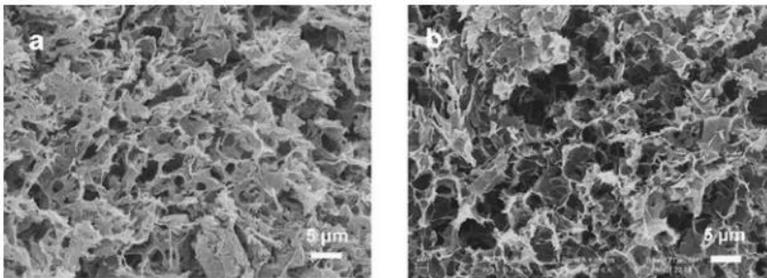
### 2.1.1 Doping N-grafena

Grafena memiliki sifat yang unik dan banyak manfaat, sehingga menarik minat para peneliti untuk membuat inovasi guna menambah sifat-sifat grafena. Metode untuk mengembangkan inovasi sifat-sifat grafena diantaranya adalah doping heteroatom, impregnasi, modifikasi ikatan *non-covalent*, *chemical functionalization*, modifikasi melalui residu gugus fungsi (Liu dkk., 2012). Metode doping heteroatom dipilih sebagai metode yang efektif untuk memodifikasi struktur dan sifat grafena karena mampu mengubah sifat konduksi intrinsik grafena, mengubah hibridasi atom karbon grafena dan memperluas sisi aktif grafena (Wang dkk., 2010). Pendopingan N-grafena menimbulkan peningkatan sifat elektronik dan memperluas sisi aktif pada permukaan material. Konfigurasi struktur N-grafena terdapat 3 macam diantaranya adalah kuartener, piridinik, pirolisik. Struktur N-grafena dari ketiga konfigurasi tersebut disajikan pada Gambar 2.4. Aplikasi N-grafena dapat digunakan dalam berbagai bidang diantaranya adalah alat elektronik, katalis konversi bahan bakar, baterai, superkapasitor, elektroda dan bahan obat (Lu, 2014).



Gambar 2.4 N-Grafena dengan berbagai Konfigurasi Struktur (Kaur dkk., 2018)

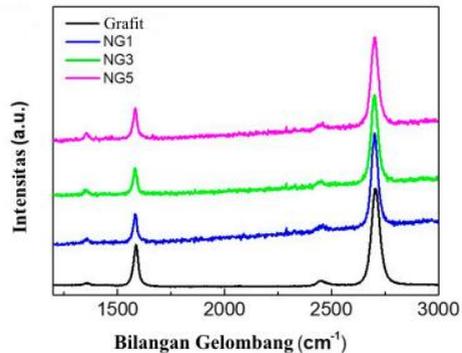
Preparasi N-grafena dapat diperoleh dari berbagai metode sintesis sebagai berikut yaitu *chemical vapor deposition* (CVD), pirolis, perlakuan plasma, *thermal annealing*, *arc-discharge*, hidrotermal solvotermal, hidrotermal microwave, dll (Petrushenko, 2017). Studi yang telah dilakukan oleh Chen dkk (2013) mensintesis N-grafena dari prekursor grafit dan NH<sub>3</sub> dengan metode kombinasi yaitu hidrotermal dan CVD, dari penelitian tersebut diperoleh grafena yang memiliki pori mikro dipermukaannya yang ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Citra SEM (a) Grafena Oksida (b) N-Grafena Oksida (Chen dkk., 2014)

Sintesis N-grafena dengan kombinasi antara metode CVD dan plasma NH<sub>3</sub> yang dikemukakan oleh Liu dkk (2017) diperoleh N-grafena pirolis yang dikarakterisasi menggunakan

spektroskopi raman. Spektra raman yang diperoleh, disajikan pada Gambar 2.6 yang memberikan informasi bahwa pendopongan N tidak merusak kisi grafena yang ditunjukkan dari tidak adanya pergeseran puncak spektra ekstrinsik grafena. Puncak spektra pita G dan G' dari N-grafena pada bilangan gelombang masing-masing sebesar  $1.586\text{ cm}^{-1}$  dan  $2.707\text{ cm}^{-1}$ .



Gambar 2.6 Spektra Raman dari N-grafena (Liu dkk., 2006)

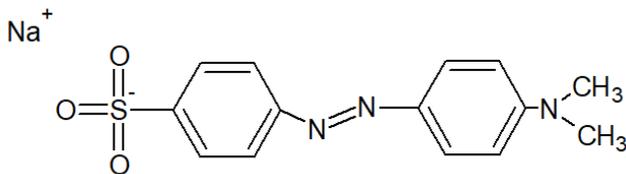
## 2.2 Zat Warna Metil Jingga

Metil jingga merupakan senyawa organik aromatis dengan rumus kimia  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  yang memiliki berat molekul sebesar 327,33 g/mol. Zat warna organik ini memiliki panjang gelombang 465 nm. Zat warna organik ini memiliki gugus kromofor dan aukrosom. Gugus kromofor berfungsi membawa warna, sedangkan aukrosom sebagai substituen penarik atau pendonor elektron yang akan meningkatkan intensitas warna. Berdasarkan jenis kromofornya, metil jingga termasuk pewarna *azo* yang memiliki kelarutan yang rendah dalam air (Fitriani, 2016). Metil jingga tergolong sebagai zat warna anionik yang bersifat asam (Mahatmanti dkk., 2003). Metil jingga termasuk senyawa stabil yang sulit didegradasi di alam (Fraditasari, 2015). Sifat fisik dan kimia dari zat warna metil jingga ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Metil Jingga (National Center for Biotechnology Information,2008)

Sifat Fisik dan Kimia	Nilai
Titik Nyala Api	39° C (sistem tertutup)
Titik Leleh	>300° C
Kelarutan	200 mg/l dalam air pada suhu 25° C
Densitas	0,970 g/cm <sup>3</sup>
Range Ph	3,1 – 4,4 pada suhu 25° C
Warna	Kuning kejinggaan
Berat molekul	327,33 g mol <sup>-1</sup>

Metil Jingga dapat digunakan sebagai pewarna katun, wol, dan sutra di industri tekstil dan juga dapat digunakan sebagai indikator warna pada reaksi titrasi dalam laboratorium (Silviyanti, 2012). Metil jingga yang memasuki lingkungan perairan akan menyebabkan kurangnya serapan cahaya matahari sehingga dapat mengganggu proses fotosintesis tanaman dalam air yang menyebabkan berkurangnya kadar oksigen dalam air (Madjid dkk., 2015). Struktur senyawa dari zat warna metil jingga disajikan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Struktur Metil Jingga (Silviyanti, 2012)

### 2.3 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses terakumulasinya suatu adsorbat pada permukaan adsorben. Adsorben adalah zat fase padat yang memiliki sifat mengikat, material berpori, luas permukaan yang besar dan stabil. Proses adsorpsi terjadi pada permukaan antara dua fasa seperti cair-cair, gas-cair, gas-padat atau cair-padat

(Falahiyah, 2015). Adsorpsi terbagi menjadi dua (2) berdasarkan sifatnya, yaitu :

#### 1. Adsorpsi Fisik (Fisisorpsi)

Adsorpsi fisik terjadi akibat adanya perbedaan besar gaya van der Waals dari adsorbat dan adsorben, dengan besar gaya van der Waals dari adsorben lebih besar daripada adsorbat, sehingga adsorbat tertarik ke permukaan adsorben. Pengikatan adsorbat pada permukaan adsorben bersifat lemah akibat gaya van der Waals yang lemah maka proses adsorpsi ini mirip proses kondensasi yang terjadi pada suhu rendah.

#### 2. Adsorpsi Kimia (Kemisorpsi)

Adsorpsi kimia memiliki ikatan kuat antara adsorbat dan adsorben, sehingga tidak dapat dipisahkan. Adsorpsi terjadi akibat reaksi kimia antara atom adsorben dan adsorbat. Adsorpsi kimia bersifat satu arah saja (Simanjuntak, 2017).

Proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah luas permukaan adsorben, jenis adsorbat, struktur molekul adsorben, konsentrasi adsorbat, temperatur, pH, kecepatan pengadukan, waktu kontak (Syauqiah, 2011).

### **2.3.1 Grafena Sebagai Adsorben untuk Adsorpsi Zat Warna Anionik**

Grafena adalah material yang memiliki luas permukaan yang besar sehingga mampu untuk dijadikan adsorben zat warna. Studi mengenai kemampuan grafena untuk mengadsorpsi zat warna telah banyak dilakukan, DeAsis dkk (2019) telah membandingkan kemampuan adsorpsi grafena (G) dan grafena oksida (GO) pada adsorpsi zat warna anionik yaitu zat warna merah dan biru, diperoleh informasi bahwa grafena oksida memiliki luas permukaan lebih besar dibandingkan grafena dengan masing-masing luas permukaan sebesar  $90,08 \pm 3,01 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dan  $176 \pm 2,09 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Kemampuan adsorpsi GO lebih baik dibandingkan G karena efek luas permukaan dan efek gugus yang ada pada GO. Adsorpsi grafena terhadap zat warna anionik juga diteliti oleh Rodati dkk (2016) yang melakukan studi adsorpsi GO

terhadap metil jingga menjelaskan bahwa adsorpsi bersifat endotermik dan kinetika adsorpsi bersifat Langmuir Isoterm.

## 2.4 Teori pada Kimia Komputasi

### 2.4.1 Kimia Kuantum

Kimia kuantum dianggap sangat mampu untuk mempermudah pemahaman dan memprediksikan suatu sifat, struktur dan mekanisme reaksi dari suatu molekul (Atkins dan Paula, 2010). Persamaan Schrödinger merupakan persamaan yang digunakan untuk menentukan sifat dan karakteristik suatu molekul (Persamaan 2.1).  $\hat{H}$  adalah operator Hamiltonian yang merupakan fungsi operator diferensial yang menggambarkan total energi dari suatu molekul pada kondisi suatu sistem yang memiliki Proton (M) dan elektron (N) dalam suatu medan magnet dan elektrik atau gaya Coulomb akibat interaksi dari elektron dan proton yang dimilikinya, yang dijabarkan pada Persamaan 2.2. Sedangkan, E adalah energi dari sistem dan  $\Psi$  merupakan fungsi gelombang ada dalam sistem (Schrödinger, 1962).

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Persamaan 2.2 menjelaskan tentang (1) energi kinetik dari elektron, (2) energi kinetik proton, (3) energi interaksi tarik-menarik antara elektron dan proton, (4) energi interaksi tolak-menolak dari elektron-elektron dan proton-proton. Sedangkan A dan B merupakan indeks jumlah dari proton (M), sedangkan  $i$  dan  $j$  adalah jumlah elektron dan  $\nabla_i^2$  merupakan operator Laplacian guna untuk menentukan koordinat Cartesian yang dijelaskan pada persamaan 2.4 (Schrödinger, 1962). Born-Oppenheimer (1927) menjelaskan nilai Hamiltonian ( $\hat{H}$ ) dengan Persamaan 2.3 merupakan hasil modifikasi dari Persamaan 2.2 karena proton memiliki massa yang lebih besar dibandingkan dengan massa

elektron, sehingga menyebabkan kecepatan gerak proton lebih lambat dibandingkan dengan elektron. Oleh karena itu, Persamaan 2.2 dapat disederhanakan dengan mengambil asumsi bahwa energi kinetik dari proton adalah nol dan energi potensial dari interaksi tolak-menolak proton-proton atom selalu bernilai konstan.

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

Persamaan yang diusulkan oleh Schrödinger dan Born-Oppenheimer merupakan persamaan konsep fundamental kimia kuantum. Namun, persamaan ini memiliki kelemahan yaitu hanya bisa menyelesaikan beberapa molekul yang memiliki sedikit elektron, sehingga muncul berbagai penelitian untuk mengembangkan suatu metode yang dapat menghitung struktur elektronik dari suatu sistem yang memiliki berbagai ukuran dan juga tidak memiliki batas minimum jumlah elektron. Perhitungan dengan metode numerik dibagi menjadi tiga, yaitu diantaranya adalah :

1. Metode *ab-initio* merupakan metode yang dapat menyelesaikan persamaan Schrödinger dengan pendekatan matematika. Metode ini didasarkan pada mekanika kuantum dan beberapa parameter umum seperti konstanta Planck, kecepatan cahaya, massa inti dan elektron. Perhitungan Hartree-Fock (HF) merupakan salah satu tipe perhitungan dari metode *ab-initio*, perhitungan HF menggunakan pendekatan medan pusat sehingga perhitungan besar energi dari suatu sistem yang dihasilkan cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan energi eksaknya (Pranowo, 2011).
2. Metode semi-empiris merupakan metode yang menggunakan parameter turunan dari data eksperimen untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger. Metode semi-empiris memiliki

kelebihan dibandingkan dengan metode *ab-initio* karena tidak memerlukan perhitungan komputasi sehingga proses perhitungan menjadi lebih cepat. Salah satu contoh dari model perhitungan yang menggunakan metode semi-empiris adalah AM1, MNDO dan PM3 yang merupakan turunan hasil perkembangan dari model perhitungan SCF-MO (Kusumawati, 2015). Pranowo (2011) menjelaskan bahwa metode semi-empiris menggunakan cara fitting kurva untuk dapat menghasilkan beberapa parameter atau angka sehingga dapat memberikan hasil yang sesuai dengan data eksperimen. Metode semi-empiris memiliki kelemahan yaitu hasil perhitungan sangat bergantung pada ketersediaan dari parameter pada *database* saat proses perhitungan. Oleh karena itu, jika perhitungan suatu molekul yang memiliki parameter yang tercatat dalam *database* maka hasil yang diperoleh akan baik, sebaliknya jika suatu molekul yang memiliki perbedaan yang signifikan dengan parameter *database* maka akan diperoleh hasil data yang sangat berbeda dengan data eksperimen.

3. *Density Functional Theory* (DFT) merupakan metode perhitungan yang dapat menentukan distribusi persebaran elektron yang didasarkan oleh fungsi kerapatan elektron dari suatu sistem molekul. Metode DFT dapat membantu menyelesaikan permasalahan dari metode *ab-initio* yang hanya bisa menghitung molekul yang memiliki elektron yang terbatas, dengan metode DFT dapat dihitung persamaan Schrödinger untuk molekul yang besar serta biaya yang dibutuhkan untuk penyelesaiannya lebih murah dibandingkan tipe perhitungan HF (Kusumawati, 2015).

#### 2.4.2 Density Functional Theory (DFT)

Teori DFT atau teori fungsi kerapatan merupakan salah satu metode perhitungan kimia kuantum yang dapat membantu untuk memahami struktur keadaan dasar elektronik dari sistem multi partikel. Metode DFT juga mampu menjelaskan tentang

sifat struktural, elektronik, dan vibrasi dari molekul yang terisolasi melalui perhitungan energi ikat dari molekul, interaksi antar atom akibat anti bonding dan pita struktur padat. Selain itu metode DFT dapat membantu proses eksperimental dalam lab dengan memprediksikan mekanisme reaksi, sifat dan kecenderungan yang akan terjadi dalam reaksi. Metode DFT memiliki kelebihan dibandingkan dengan metode perhitungan lainnya, karena metode DFT dianggap lebih mampu menghemat biaya dan waktu penyelesaiannya yang relatif cukup singkat, serta metode DFT mampu menggambarkan keadaan dasar dari interaksi gas elektron (Alhabrdi, 2018).

Teori HK atau teori Hohenber dan Kohn merupakan teori yang melandasi dari perhitungan metode DFT. Teori HK memiliki 2 persamaan yaitu teori HK-1 dan teori HK-2. Teori HK-1 menyatakan bahwa gambaran suatu molekul dapat ditentukan dari hubungan antara potensial ( $v(r)$ ), densitas partikel ( $\rho(r)$ ) dan fungsi gelombang keadaan dasar ( $\psi_0$ ), sehingga dirumuskan suatu persamaan yang ditunjukkan pada Persamaan 2.5.

$$\rho(r) \leftrightarrow v(r) \leftrightarrow \psi_0 \quad (2.5)$$

Teori HK-1 diterapkan untuk sistem satu elektron. Persamaan 2.5 tidak bisa untuk menjelaskan tentang interaksi antara dua atom atau lebih. Oleh sebab itu, Kohn dan Sham mengembangkan konsep orbital yang bertujuan untuk mengatasi sistem yang terdapat interaksi partikel di dalamnya. Konsep Orbital menurut Kohn dan Sham terdiri atas fungsi satu elektron yang tidak berinteraksi satu sama lain, sehingga penting untuk menentukan potensial eksternal efektif ( $v_{KS}$ ), jumlah interaksi Coulomb ( $v_{ext}$ ), potensial *hartree classical* ( $v_{hartree}$ ) dan korelasi perubahan ( $v_{xc}$ ), sehingga dirumuskan suatu persamaan yang ditunjukkan pada Persamaan 2.6.

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_{hartree}(r) + v_{xc}(r) \quad (2.6)$$

Berdasarkan teori HK-1 diatas, diperoleh sifat suatu molekul dapat ditentukan dari densitas elektron pada keadaan dasar yang bergantung pada tiga koordianat spasial.

Teori HK-2 digunakan untuk menentukan densitas elektron, perlu diketahui bahwa densitas elektron pada keadaan dasar sama dengan energi minimum. Perhitungan energi mimum dapat ditentukan dengan persamaan 2.7.

$$E_v[\rho] = (\psi[\rho]|\hat{T} + \hat{V} + \hat{W}|\psi[\rho]) \geq E_0 \quad (2.7)$$

Dengan,  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$ , dan  $\hat{W}$  merupakan operator energi untuk energi kinetik, potensial eksternal yang mengacu pada bidang nuklir terkait perpindahan elektron dalam bidang inti tetap dan energi interaksi elektron (Koch dkk., 2001).

Perhitungan melalui metode DFT tak lepas dari pemilihan pendekatan yang mampu menentukan sifat-sifat suatu molekul. Terdapat tiga tipe pendekatan dalam perhitungan DFT diantaranya adalah :

1. LDA (*Local Density Approximation*), memberikan asumsi bahwa densitas elekton merata di permukaan molekul.
2. GEA (*Gradient Expansion Approximation*), dikembangkan untuk sistem yang terkarakterisasi oleh densitas heterogen dengan variasi yang lambat.
3. GGA (*Generalized Gradient Approximation*), dikembangkan dalam rangka meningkatkan kinerja fungsi GEA yang sulit untuk menentukan densitas eksponensial tak hingga ( $x \rightarrow \infty$ ) (Cohen, dkk, 2012).

*Hybrid-functional* merupakan fungsi korelasi-pertukaran hasil modifikasi pendekatan teori *Hartree-Fock* ( $E_x^{HF}$ ) yang merupakan salah satu faktor yang menunjang keakuratan perhitungan DFT. Fungsi korelasi-pertukaran bertujuan untuk memperkirakan sifat-sifat suatu molekul secara lebih rinci (Bryantsev ddk., 2009). Becke, B3LYP, LYP, dan VWN (Vosko-Wilk-Nusair) merupakan contoh dari fungsi korelasi-pertukaran. Dari semua jenis di atas, B3LYP paling banyak digunakan untuk perhitungan senyawa organik. Fungsi korelasi-pertukaran

bergantung pada basis set, sehingga untuk perhitungan suatu molekul perlu pemilihan basis set yang cocok dan mampu mencakup pendekatan fungsi gelombang yang pas dari molekul yang ditentukan (Dahlke dkk., 2005).

### 2.4.3 Basis Set

Basis set adalah pendekatan secara persamaan matematik untuk orbital dari suatu molekul yang digunakan dalam perhitungan komputasi, persamaan matematik berguna untuk memperkirakan fungsi gelombang elektronik total dari molekul yang akan ditentukan (Kasmui, 2015). Persamaan yang digunakan sebagai acuan prinsip dasar basis set disajikan pada Persamaan 2.8.

$$\psi = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \phi_{\mu} \quad (2.8)$$

Dengan,  $\psi$  merupakan fungsi gelombang elektronik,  $n$  adalah nomor dari basis fungsional dan  $C_{\mu}$  adalah koefisien ekspansi. Basis set berisi serangkaian fungsi matematika guna menyelesaikan persamaan Schrödinger. Pada proses perhitungan DFT diperlukan pemilihan basis set memiliki gelombang fungsi tiruan yang mampu melingkupi gelombang fungsi milik molekul yang akan ditentukan, sehingga diperoleh hasil molekul yang konvergen (Garcia de la Vega dkk., 2003). Basis set yang ideal memiliki beberapa sifat, diantaranya adalah :

1. Basis fungsi dapat menggambarkan sifat suatu molekul secara baik, dengan menunjukkan keadaan orbital molekularnya melalui jumlah fungsi matematik yang terbatas.
2. Basis set dapat menghasilkan perhitungan yang lengkap, sehingga batas limit basis set perhitungan data diperoleh.
3. Basis set terdiri dari beberapa basis fungsi yang telah terpilih dalam berbagai range cakupan perhitungan sehingga batas limit set dapat diketahui dan dapat diatasi.
4. Basis set harus memungkinkan untuk menghitung energi secara kualitatif dan juga dapat menentukan sifat-sifat molekul target yang dihitung.

5. Integral satu atau dua elektron yang dibutuhkan, dapat dihitung secara efisien.
6. Untuk basis fungsi yang bergantung pada atom unsur, harus memiliki basis set yang tersedia untuk semua atom unsur pada tabel periodik (Nagi dkk., 2017).

#### 2.4.4 Fungsi Korelasi-Pertukaran B3LYP

Fungsi korelasi-pertukaran adalah fungsi korelasi yang digunakan dalam perhitungan secara DFT, bertujuan untuk memperkirakan tentang sifat-sifat suatu molekul secara lebih rinci. Fungsi korelasi-pertukaran B3LYP sering digunakan untuk perhitungan DFT senyawa organik. B3LYP merupakan fungsi korelasi *hybrid* hasil modifikasi persamaan HF sehingga diperoleh hasil perhitungan energi *binding* dan energi interaksi antar atom didalam suatu sistem yang lebih akurat dibandingkan dengan metode GGA (Torodova dkk., 2006).

Perhitungan komputasi dari energi korelasi-pertukaran ditentukan oleh selisih energi dari energi eksak total suatu sistem dengan energi Hartree klasikal yang hitung melalui fungsi gelombang elektronik. Perhitungan energi fungsi korelasi B3LYP diperoleh dari jumlah energi LDA dan GGA yang disajikan pada persamaan 2.9 (Devlin dkk, 1995).

$$E_{xC}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c (E_c^{GGA} + E_c^{LDA}) \quad 2.9$$

Dengan,  $E_x^{GGA}$  dan  $E_c^{GGA}$  merupakan fungsi pendekatan gradient,  $E_c^{LDA}$  merupakan fungsi ko-relasi pendekatan densitas elektron lokal VMN, serta besar  $a_0= 0,20$ ;  $a_x= 0,72$  dan  $a_c= 0,81$ .

### 2.5 Model dalam Kimia Komputasi

#### 2.5.1 Kimia Komputasi

Kimia komputasi merupakan cabang ilmu kimia yang menggunakan peralatan komputer beserta *software* perhitungan untuk menghitung sifat dan struktur suatu molekul berdasarkan mekanika kimia kuantum yaitu persamaan Schrödinger yang

sukar untuk dihitung secara manual. Kimia komputasi juga dapat menentukan simulasi perubahan struktur, mekanisme reaksi, energi sistem, muatan, momen dipol, kereaktifan suatu molekul sehingga dapat dipakai sebagai acuan pembandingan dengan data eksperimen dilaboratorium (Prianto, 2005).

Manfaat kimia komputasi selanjutnya adalah dapat menentukan sifat dan informasi mekanisme reaksi suatu molekul kompleks yang hanya didapatkan melalui kimia komputasi dibandingkan melalui eksperimen. Oleh karena itu, sekarang banyak ahli kimia menggunakan metode kimia komputasi untuk memahami lebih dalam senyawa yang akan disintesis sebelum akhirnya terjun langsung ke laboratorium (Puteri, 2018).

Perhitungan secara kimia komputasi dilakukan setelah pemodelan dari suatu molekul target. Model tersebut harus semirip mungkin dengan molekul asli, dan juga diusahakan untuk sesederhana mungkin agar mudah dihitung oleh *software* perhitungan. Dalam pembuatan model sebagai objek perhitungan komputasi harus memperhatikan aspek model geometri molekul terbagi menjadi dua sistem yaitu (1) sistem molekular/terisolasi, digunakan untuk penggambaran model atom yang terbatas seperti satu model molekular atau klaster bentuk padatan, (2) sistem periodik, digunakan untuk penggambaran model solid-state terbatas seperti logam atau oksida (Kusumawati, 2015).

Hasil perhitungan komputasi dengan pemodelan molekul target terlebih dahulu dapat membantu para ahli kimia untuk membantu memprediksikan kondisi awal proses reaksi, memprediksikan mekanisme reaksi yang mungkin terjadi, dan menentukan sifat dan struktur dari zat pereaksi dan produk yang dihasilkan. Dengan adanya data hasil perhitungan komputasi, maka akan membantu para ahli kimia untuk menyusun rancangan kerja lab yang efisien (Prianto, 2005).

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Alat

#### 3.1.1 Perangkat Keras (*Hardware*)

Peralatan perangkat keras yang digunakan dalam penelitian ini meliputi rangkaian komputer berjumlah 4-unit yang memiliki fungsi sebagai perangkat untuk mengerjakan perhitungan komputasi. Komputer perhitungan menggunakan basis sistem operasi linux dengan cluster 8 core dengan setiap unitnya memiliki memori 32 GB dan ditunjang dengan UPS sebagai sumber energi cadangan sementara.

#### 3.1.2 Perangkat Lunak (*Software*)

Perhitungan komputasi dalam penelitian ini, menggunakan perangkat lunak Gaussian 16. Penggambaran senyawa target yang akan diamati menggunakan berbagai perangkat lunak diantaranya adalah Chemscketch (visualisasi struktur 2 dimensi) dan Avogadro (visualisasi struktur 3 dimensi). *Software* Avogadro juga digunakan untuk memvisualisasikan kerapatan elektron pada orbital HOMO dan LUMO.

Persiapan input file digunakan *software* Metapad dengan menambahkan beberapa *coding* untuk perhitungan komputasi. Transfer *input file* dari komputer pribadi ke komputer perhitungan dapat menggunakan perangkat lunak Winscp dan Putty melalui jaringan *wi-fi*. Selanjutnya untuk memvisualisasikan hasil DFT yang merupakan *output* perhitungan Gaussian 16 dapat menggunakan *Software* Gausssum sehingga diperoleh hasil diagram tingkat nilai energi celah pita (*band-gap*) atau grafik DOS (*Density of State*), dari grafik tersebut juga diperoleh informasi nilai energi celah pita (*bandgap*) dari senyawa target. Penentuan panjang ikatan antar atom dari senyawa target juga dapat menggunakan *software* Avogadro.

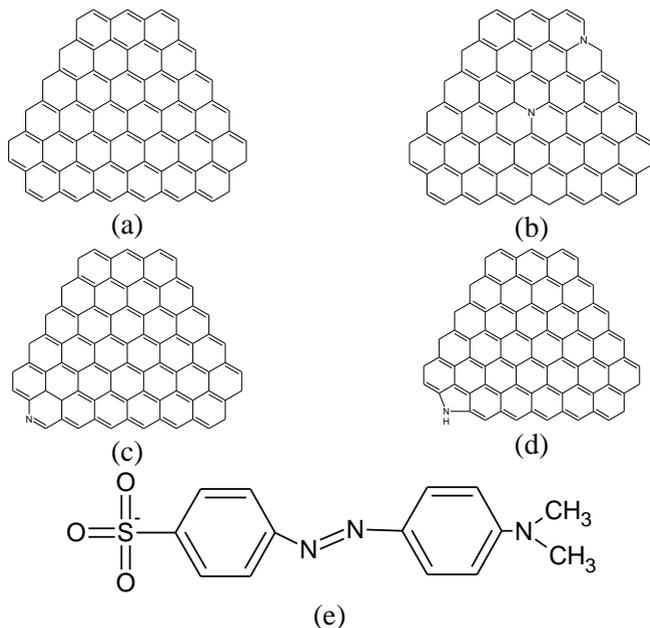
Penentuan pengaruh posisi dari atom Nitrogen pada pendopongan grafena terhadap proses adsorpsi zat warna metil

jingga dapat menggunakan *software* GaussView sehingga didapatkan titik koordinat Cartesian antar atom dari gabungan kedua senyawa target yang selanjutnya akan digunakan sebagai *input file* untuk proses optimasi selanjutnya.

### 3.2 Metode Kerja

Perhitungan DFT secara garis besar dilakukan sesuai dengan skema kerja yang tunjukkan pada gambar Lampiran A.

#### 3.2.1 Pembuatan Model Struktur dan *Input File*



Gambar 3.1 Rancangan Struktur 2D Senyawa Target (a) Grafena (b) N-grafena Kuartener (c) N-grafena Piridinik (d) N-grafena Pirolik (e) Metil Jingga

Tahap awal yang diperlukan dalam penelitian ini adalah membuat struktur 3 dimensi (3D) dengan konfigurasi yang tepat dari senyawa target. Senyawa target tersebut adalah senyawa grafena, N-grafena hasil dari doping atom N yang terdiri atas 3

konfigurasi struktur diantaranya adalah N-grafena kuartener, N-grafena piridinik dan N-grafena pirolis sebagai zat adsorben dalam penelitian ini (Zhibin dkk., 2018) dan zat warna metil jingga yang ditunjukkan pada Gambar 3.1. Kelima senyawa tersebut digambarkan terlebih dahulu secara 2 dimensi (2D) dan disimpan dengan format *MDL Molfile* dengan *software* ChemSkech. Selanjutnya, penggambaran struktur 3 dimensi (3D) dari senyawa target dapat menggunakan *software* Avogadro. Berdasarkan struktur 3 dimensi (3D) tersebut, maka akan diperoleh titik koordinat cartesian dari struktur senyawa target. Hasil informasi titik koordinat tersebut, kemudian *dicopy* dan ditambahkan perintah *coding* kedalam metapad dan disimpan dengan format linux sebagai *input file* pada penelitian ini.

### 3.2.2 Optimasi Geometri

Langkah selanjutnya setelah pembuatan *input file* adalah perhitungan optimasi geometri senyawa target menggunakan *software* Gaussian 16 dikomputer perhitungan. *Input file* akan dipindahkan dari komputer pribadi ke komputer perhitungan dengan *software* Winscp dan Putty melalui jaringan *wi-fi*. Perhitungan optimasi geometri dari senyawa target menggunakan metode teori fungsional atau *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set 6-31G\* dan fungsi korelasi yaitu LEE-Yang-Parr (B3LYP), sehingga diperoleh hasil *output* gambaran senyawa target yang stabil yang memiliki keadaan energi terendah sebagai hasil perhitungan (de Souza dkk., 2018). Fungsi korelasi-pertukaran B3LYP sering digunakan untuk perhitungan DFT senyawa organik (Torodova dkk., 2006). Basis set 6-31G\* biasa digunakan untuk perhitungan senyawa yang mengandung atom C, H, O, N dan S (Kusumawati, 2015).

### 3.2.3 Visualisasi 3 Dimensi (3D) Data Perhitungan

Setelah perhitungan DFT dari senyawa target, maka akan diperoleh hasil *output* berupa *database* optimasi geometri serta informasi keadaan transisi elektron pada orbital HOMO-LUMO

dari senyawa target. Hasil *output* tersebut berupa *log file* yang dapat divisualisasikan dengan menggunakan berbagai *software* yaitu Avogadro dan Gausssum. Hasil perhitungan komputasi yang salah satunya berisi informasi keadaan elektronik senyawa target, juga dapat digunakan untuk menghitung nilai *band-gap* dengan menganalisis grafik DOS (*density of state*) yang dihasilkan dari visualisasi dengan *software* Gausssum. Data mengenai besar energi, panjang energi, muatan parsial atom dalam file *output* juga dapat diperoleh dengan membaca melalui *software* Avogadro dan Gausssum, atau juga dapat diperoleh dengan membaca file *output* menggunakan Metapad.

### 3.2.4 Interaksi antara Senyawa Grafena dan N-grafena dengan Zat Warna Metil Jingga

Langkah awal dalam tahap ini adalah menggambarkan struktur 3D dari zat warna Metil Jingga hasil optimasi geomeri sebelumnya dengan *software* Avogadro, kemudian struktur 3D zat warna tersebut *dicopy*. Selanjutnya, menggambarkan struktur 3D dari zat adsorben hasil optimasi geometri sebelumnya. Langkah selanjutnya, *dipastekan* zat warna sebelumnya dan diatur posisinya untuk selanjutnya dilakukan proses optimasi geometri lanjutan dengan Gausisan 16 sehingga diperoleh informasi dari sifat-sifat struktural antara kedua senyawa saat proses adsorpsi zat warna oleh adsorben, serta mampu memperkirakan bagaimana proses adsorpsi berlangsung. Hasil struktur gabungan dari adsorben dan zat warna disimpan dengan format *MDL Molfile*.

*File* gabungan berupa *molfile* sebelumnya akan dibuka dengan *software* GaussView sehingga didapatkan titik koordinat Cartesian antara masing masing atom dari kedua senyawa yang digunakan sebagai *input file* untuk proses optimasi selanjutnya. Perhitungan optimasi geometri tahap ini menggunakan metode teori fungsional atau *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set 6-31G\* dan fungsi korelasi yaitu LEE-Yang-Parr (B3LYP).

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pada penelitian ini telah dilakukan perhitungan komputasi secara *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set 6-31G\* untuk menentukan sifat struktural dan elektronik efek dari doping N-grafena terhadap proses adsorpsi zat warna metil jingga. Perhitungan komputasi pada penelitian ini diawali dengan validasi struktur grafena sehingga diperoleh sifat yang mirip dengan grafena murni. Struktur hasil validasi akan didoping atom N sehingga diperoleh N-grafena dengan konfigurasi kuartener, piridinik, pirolis yang beracu dari penelitian Zhibin (2018). Selanjutnya grafena dan N-grafena akan analisis sifat adsorpsinya pada proses adsorpsi zat warna metil jingga.

#### **4.1 Validasi Model Struktur Grafena**

##### **4.1.1 Validasi Model Senyawa Grafena Efek dari Pengaruh Jumlah Cincin Karbon Heksagonal terhadap Kestabilan Molekul**

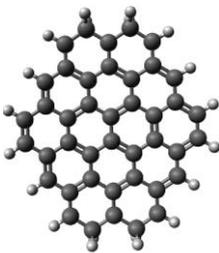
Optimasi geometri dari senyawa target grafena dengan berbagai variasi jumlah cincin karbon heksagonal bertujuan guna menentukan diameter grafena yang paling stabil dan sesuai untuk proses adsorpsi zat warna metil jingga selanjutnya dengan membandingkan hasil optimasi geometri dari berbagai variasi tersebut. Hasil optimasi geometri grafena dalam struktur 3 dimensi disajikan dalam Gambar 4.1, dimana atom berwarna abu-abu merupakan atom karbon dan atom warna putih adalah hidrogen. Optimasi geometri juga diperoleh hasil data energi total molekul dan data spintronik yang dapat menjelaskan sifat elektronik dari klaster Grafena yang akan dijelaskan pada sub-bab berikutnya.

Tabel 4.1 menyajikan besar energi dari grafena hasil optimasi geometri tahap ini, yang menunjukkan adanya tren penurunan dari besar energi grafena seiring bertambahnya cincin karbon heksagonal. Grafena dengan jumlah cincin karbon

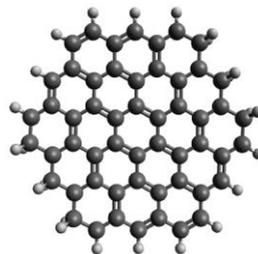
heksagonal 31 cincin memiliki energi yang paling kecil sehingga variasi grafena tersebut merupakan struktur grafena yang paling stabil.

Tabel 4.1 Besar Energi Molekul dari Grafena dengan Variasi Jumlah Cincin Karbon Heksagonal

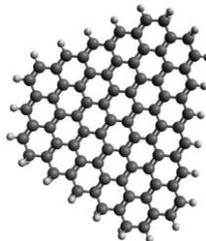
Jumlah Cincin	14	19	31
Energi (kkal/mol)	-1.011.900	-1.300.384	-1.996.206



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.1 Hasil Optimasi Geometri Grafena dengan Variasi Jumlah Cincin Heksagonal (a) 14 Cincin (b) 19 Cincin (c) 31 Cincin

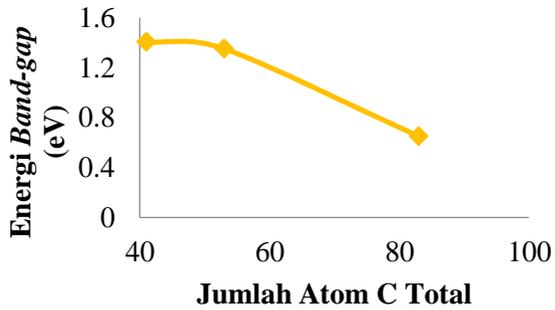
Tren penurunan besar energi grafena yang berbanding lurus dengan seiring bertambahnya besar kluster grafena dalam penelitian ini sesuai dengan perhitungan komputasi grafena

sebelumnya oleh Arsanarom (2010), yang menghitung grafena dengan variasi jumlah atom karbon yaitu  $C_6$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{96}$ ,  $C_{150}$  sehingga diperoleh hasil bahwa klaster grafena dengan atom  $C_{150}$  (37 cincin karbon heksagonal) memiliki energi molekular yang paling stabil. Oleh sebab itu, dapat disimpulkan bahwa semakin besar klaster grafena maka akan diperoleh grafena yang makin stabil dan memiliki sifat grafena murni.

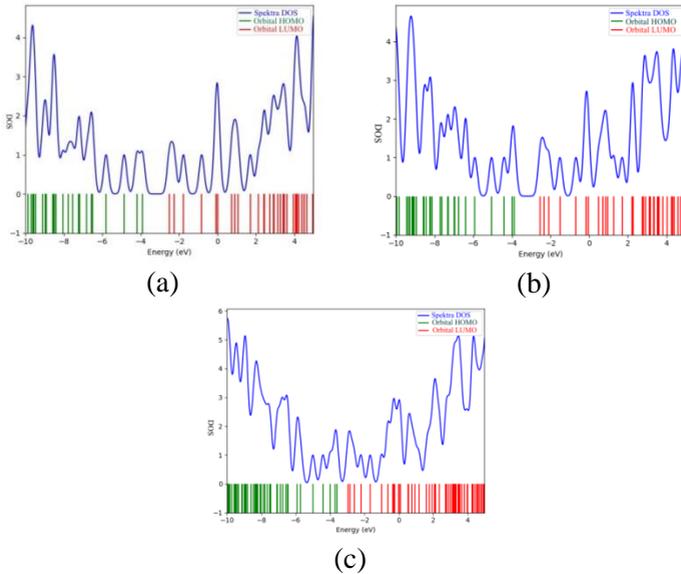
#### **4.1.2 Validasi Model Senyawa Grafena Efek dari Pengaruh Jumlah Cincin Karbon Heksagonal terhadap Sifat Elektronik**

Orbital molekular yaitu orbital HOMO dan LUMO merupakan parameter kimia kuantum guna menjelaskan sifat elektronik suatu molekul. Selisih energi antara orbital HOMO dengan orbital LUMO disebut dengan *bandgap*. Energi *bandgap* suatu molekul dapat menjelaskan sifat elektronik dengan indikasi adanya sistem elektron  $\pi$  yang terkonjugasi dalam molekul tersebut. Orbital HOMO merupakan orbital yang terisi elektron dan dapat menjelaskan kemampuan suatu molekul untuk mendonorkan elektron dalam keadaan dasar atau sering disebut energi ionisasi, sedangkan orbital LUMO merupakan kebalikan dari orbital HOMO yaitu orbital kosong yang tidak memiliki elektron dalam keadaan dasar sehingga dapat menjelaskan kemampuan suatu molekul yang berperan sebagai akseptor elektron atau afinitas elektron (Karki dkk., 2014).

Grafik energi *bandgap* yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 memberikan informasi bahwa seiring dengan bertambahnya besar diameter grafena maka intensitas elektron menjadi lebih bertambah dan celah pita atau *bandgap* antara pita valensi dan pita konduktor menjadi lebih rapat. Berdasarkan hasil studi diatas, diperoleh kesimpulan bahwa grafena dengan jumlah cincin karbon heksagonal sebanyak 31 cincin grafena memiliki kestabilan molekular paling stabil dan sifat elektronik yang menyerupai grafena murni sehingga grafena tersebut dipilih untuk peninjauan N-grafena pada sub bab selanjutnya.



Gambar 4.2 Grafik Energi Band-gap dari Kluster Grafena

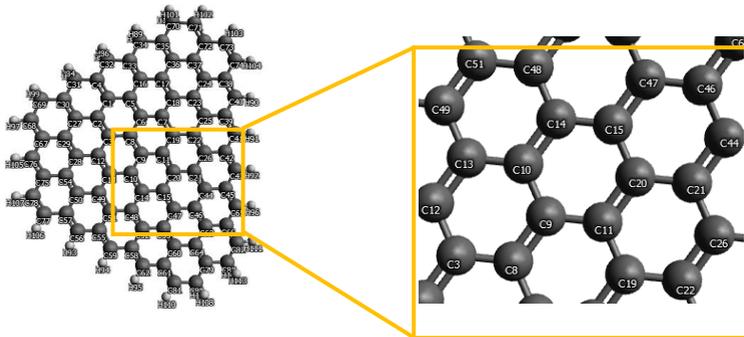


Gambar 4.3 Grafik DOS dari Kluster Grafena dengan Variasi Jumlah Cincin Heksagonal (a) 14 Cincin (b) 19 Cincin (c) 31 Cincin

## 4.2 Doping Atom N pada Grafena

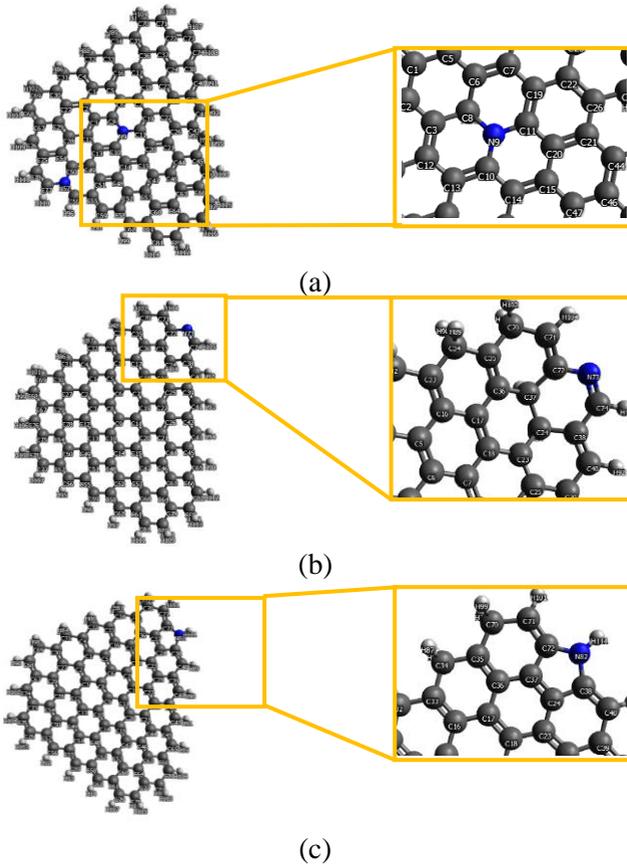
### 4.2.1 Pengaruh Doping N-grafena terhadap Sifat Struktural Grafena

Pendopingan Atom N pada grafena di penelitian ini juga diharapkan mampu menambah sifat kimia dari grafena yaitu dengan meningkatkan sifat elektronik dan mekaniknya sehingga proses adsorpsi zat warna selanjutnya diharapkan akan lebih efektif. Optimasi geometri grafena tak terdoping yang memiliki cincin karbon heksagonal sebanyak 31 ( $C_{83}$ ) sebelumnya, diperoleh hasil bahwa panjang diameter kluster Grafena, kisi grafena dan panjang ikatan C-C masing-masing sebesar 16,5 Å; 2,44 Å dan 1,43 Å.



Gambar 4.4 Hasil Optimasi Geometri Grafena

Struktur 3D dari grafena disajikan pada gambar 4.4. Panjang kisi grafena hasil perhitungan pada penelitian ini, lebih kecil dibandingkan dengan hasil panjang kisi grafena murni eksperimen sebesar 2,46 Å (Garcia dkk., 2008), hal ini disebabkan oleh rentang nilai korelasi-pertukaran yang dimiliki B3LYP kurang panjang sehingga keakuratan perhitungan kurang maksimal seiring dengan bertambahnya jarak interelektron molekuler (Puteri, 2018). Optimasi geometri dari N-grafena telah berhasil dilakukan ditunjukkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Hasil Optimasi Geometri Grafena terdoping N dengan berbagai Konfigurasi Struktur (a) Kuartener (b) Piridinik (c) Pirolik

Pada penelitian ini diperoleh hasil bahwa akibat adanya pendopongan N pada grafena mempengaruhi panjang ikatan C-C dan ikatan C-N dalam kisi grafena. N-grafena kuartener memiliki panjang kisi sebesar  $2,47 \text{ \AA}$ , muatan parsial Mulliken sekitar atom N sebesar  $-0,06 \text{ au}$ , panjang ikatan C-C rata-rata sebesar  $1,42 \text{ \AA}$  dan ikatan C-N sebesar  $1,40 \text{ \AA}$ . N-grafena piridinik memiliki

panjang kisi sebesar 2,48 Å, muatan parsial Mulliken sekitar atom N sebesar 0,07 au, panjang ikatan C-C rata-rata sebesar 1,51 Å dan ikatan C-N sebesar 1,40 Å. Konfigurasi lain dari N-grafena yaitu pirolis memiliki panjang kisi sebesar 2,47 Å, muatan parsial Mulliken sekitar atom N sebesar 0,005 au, memiliki panjang ikatan C-C rata-rata sebesar 1,42 Å dan ikatan C-N sebesar 1,35 Å. Oleh sebab itu, dapat disimpulkan bahwa panjang kisi dari N-grafena lebih besar daripada grafena yang tidak terdoping dan panjang ikatan C-N dalam N-grafena lebih pendek dibandingkan dengan ikatan C-C, akibat dari atom C dalam ikatan C-N akan tertarik oleh atom N yang memiliki elektronegatifitas yang lebih besar daripada atom C. Besar panjang ikatan C-C dan C-N dalam kluster N-grafena bergantung pada konfigurasi dari N-grafena itu sendiri.

Tabel 4.2 Besar Energi Molekul Grafena dan N-Grafena dengan Berbagai Tipe Konfigurasi

Tipe Konfigurasi	Tak Terdoping	Kuartener	Piridinik	Pirolis
Energi (kkal/mol)	-1.996.206	-2.018.547	-2.006.993	-1.982.342

Pendopingan N pada grafena juga mempengaruhi kestabilan senyawa grafena yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Hasil perbandingan besar energi molekul antara grafena tak terdoping dan N-grafena adalah sebagai berikut N-grafena pirolis memiliki besar energi yang lebih besar dibandingkan grafena tak terdoping, sementara untuk konfigurasi piridinik dan kuartener memiliki besar energi yang lebih kecil daripada grafena tak terdoping. N-grafena kuartener memiliki besar energi yang paling kecil dari ketiga konfigurasi struktur N-grafena, sehingga dapat disimpulkan bahwa N-grafena kuartener merupakan konfigurasi dari N-grafena yang paling stabil.

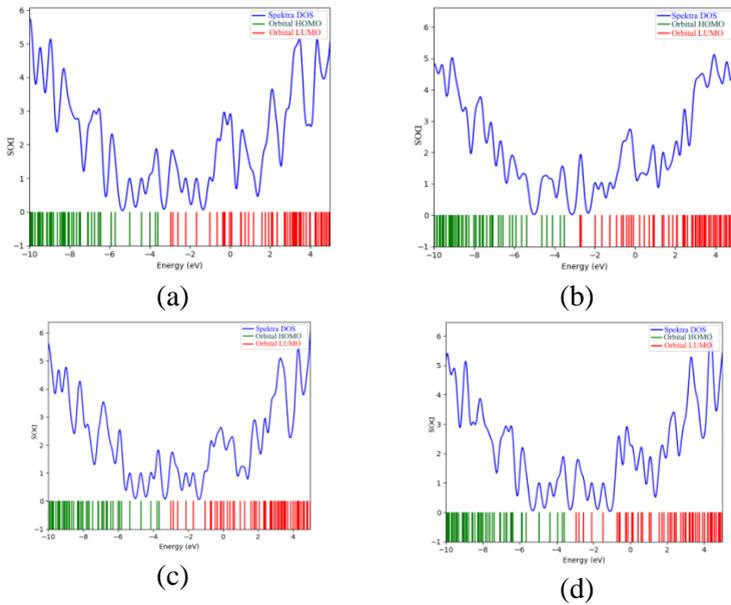
#### 4.2.2 Pengaruh Doping N-grafena terhadap Sifat Elektronik

Pendopongan atom Nitrogen pada grafena akan mengakibatkan perubahan susunan sistem elektron  $\pi$  terkonjugasi dalam kisi grafena sehingga sifat elektronik akan lebih meningkat (Alhabradi, 2018). Perubahan sifat elektronik dari grafena akan mempengaruhi densitas elektron dan orbital molekul dengan bergesernya dan nilai energi *bandgap*. Tabel 4.3 menjelaskan bahwa terjadi peningkatan besar nilai energi *bandgap* akibat adanya pendopongan N pada grafena. N-grafena kuartener memiliki nilai *bandgap* lebih besar dibandingkan dengan konfigurasi struktur dari N-grafena lainnya.

Tabel 4.3 Besar Energi Bandgap Grafena dan N-Grafena dengan Berbagai Tipe Konfigurasi

Tipe Konfigurasi	Tak Terdoping	Kuartener	Pyridinik	Pirolik
Energi <i>band-gap</i> (eV)	0,651	0,786	0,659	0,653

Densitas elektron dari orbital HOMO dan LUMO dari kluster grafena dan N-grafena berupa grafik DOS disajikan pada Gambar 4.6, menunjukkan adanya peningkatan intensitas elektron dan bergesernya celah pita (*bandgap*) milik N-grafena daripada grafik DOS milik grafena tak terdoping, hal ini akibat adanya penambahan jumlah elektron dari dopan N pada N-grafena. Doping N pada grafena berpotensi menimbulkan perubahan kerapatan elektron  $\pi$  konjugasi pada kluster grafena yang divisualisasikan menggunakan *software* Avogadro dan disajikan pada Gambar 4.7. Warna hijau dan merah muda pada orbital HOMO-LUMO menggambarkan kerapatan awan elektron sistem elektron  $\pi$  konjugasi pada grafena dan N-grafena.



Gambar 4.6 Grafik DOS dari Kluster Grafena dengan Variasi Tipe Konfigurasi Doping-N (a) Grafena (b) N-grafena Kurtener (c) N-grafena Piridinik(d) N-grafena Pirolik

Gambar 4.7 menunjukkan bahwa sistem elektron  $\pi$  konjugasi pada grafena dan N-grafena tidak mengalami perubahan posisi yang signifikan, pada orbital HOMO kedua kluster tersebut yang memiliki awan elektron di tengah permukaan grafena dan melintang secara diagonal, sehingga diperoleh informasi bahwa sistem elektron  $\pi$  terkonjugasi dari masing-masing kluster sangat terlokalisasi akibat adanya atom Hidrogen ditepian kluster. Awan elektron pada orbital HOMO tersebut merupakan sisi aktif dari kluster grafena dan N-grafena yang selanjutnya dibuat rancangan posisi zat warna untuk menjelaskan proses adsorpsi selanjutnya, yang akan dijelaskan pada sub bab 4.4 selanjutnya.

Orbital Homo

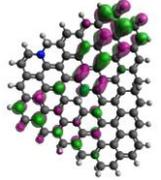


Orbital LUMO

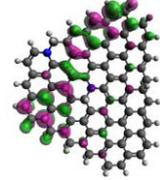


(a)

Orbital Homo



Orbital LUMO

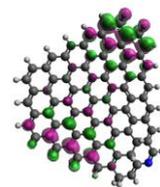


(b)

Orbital Homo



Orbital LUMO

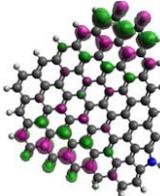


(c)

Orbital Homo



Orbital LUMO

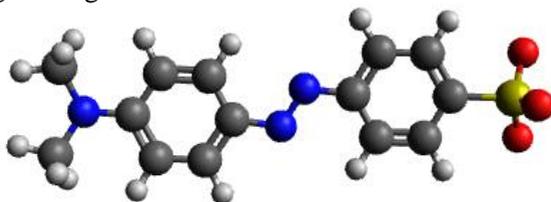


(d)

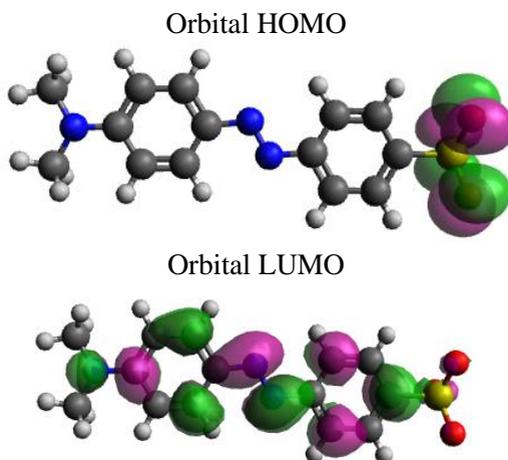
Gambar 4.7 Kerapatan Elektron  $\pi$  Konjugasi (a) Grafena (b) N-grafena Kuartener (c) N-grafena Piridinik (d) N-grafena Pirolidik

### 4.3 Optimasi Geometri Zat Warna Metil Jingga

Optimasi geometri dari zat warna metil jingga disajikan pada gambar 4.8. Metil jingga yang digunakan dalam penelitian ini hanya ion organik dari zat warna tersebut, tanpa menggunakan ion kationiknya ( $\text{Na}^+$ ) karena zat warna metil jingga akan terionisasi dalam larutan sehingga peneliti ingin lebih memfokuskan untuk menjelaskan proses adsorpsi ion organik metil jingga oleh grafena.



Gambar 4.8 Hasil Optimasi Geometri Zat Warna Metil Jingga



Gambar 4.9 Kerapatan Elektron  $\pi$  Konjugasi Zat Warna Metil Jingga Hasil Visualisasi Orbital HOMO-LUMO

Optimasi geometri dari metil jingga ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan energi molekul metil jingga hasil optimasi geometri penelitian ini sebesar -834.589 kkal/mol. Atom nitrogen disajikan dalam warna biru, karbon (abu-abu), hidrogen (putih), oksigen (merah) dan sulfur (kuning).

Sifat elektronik dari zat warna metil jingga dari hasil visualisasi menggunakan *software* Avogadro disajikan pada Gambar 4.9 yang menunjukkan kerapatan awan elektron  $\pi$  terkonjugasi dari metil jingga pada orbital HOMO-LUMO, kerapatan elektron pada orbital HOMO berada pada gugus fungsi sulfat ( $\text{SO}_3^-$ ). Visualisasi kerapatan elektron metil jingga berguna untuk menentukan posisi metil jingga pada proses adsorpsi oleh grafena, yang akan dijelaskan pada sub-bab 4.4.

#### 4.4 Interaksi Adsorben dengan Zat Warna Metil Jingga

##### 4.4.1 Pengaruh Posisi Zat Warna Metil Jingga pada Proses Adsorpsi oleh Grafena

Sub-bab 4.2 telah menjelaskan perihal hasil optimasi geometri senyawa target sehingga diperoleh informasi sifat struktural dan sifat elektronik kedua senyawa target yang berguna pada proses ini. Informasi yang diperoleh adalah posisi sisi aktif grafena yang ditandai dengan kerapatan elektron sistem  $\pi$  terkonjugasi berada di tengah permukaan kluster grafena, sedangkan posisi kerapatan sistem elektron  $\pi$  terkonjugasi milik zat warna metil jingga berada gugus fungsi  $\text{SO}_3^-$ . Hasil struktur 3D optimasi geometri lanjutan pada tahap ini disajikan pada Gambar 4.10. Penentuan energi adsorpsi metil jingga oleh grafena ditentukan dengan Persamaan 4.1.

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{met. Jingga+grafena})} - E_{\text{grafena}} - E_{\text{met.jingga}} \quad (4.1)$$

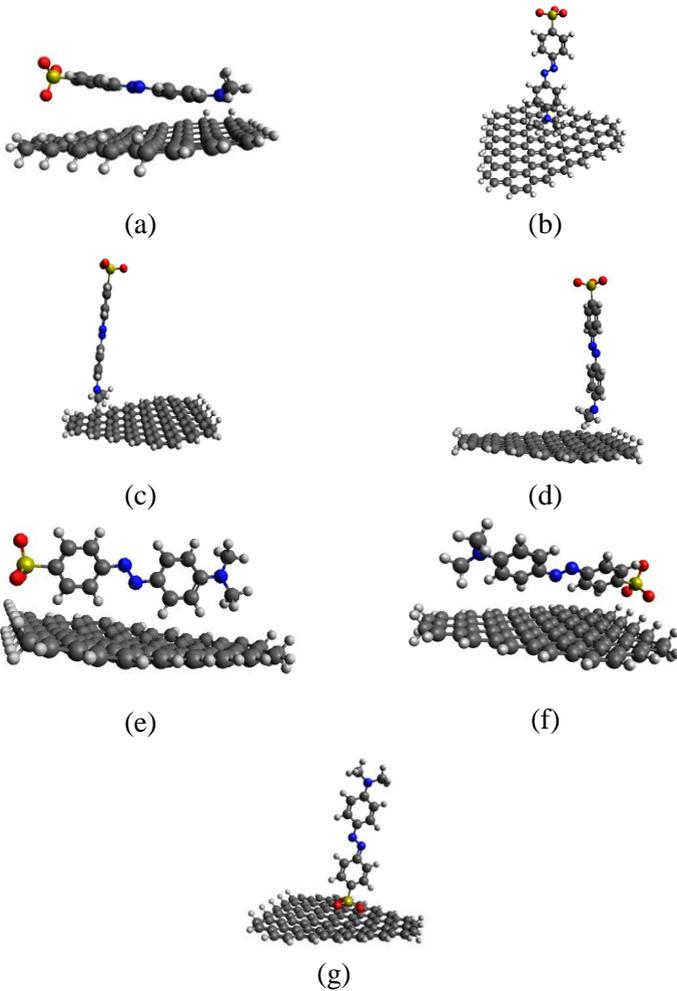
Dimana  $E_{(\text{met. Jingga+grafena})}$  merupakan energi molekul gabungan antara grafena dan metil jingga hasil optimasi geometri lanjutan,  $E_{\text{grafena}}$  dan  $E_{\text{met.jingga}}$  merupakan energi molekul masing-masing

grafena dan zat warna metil jingga hasil optimasi geometri sebelumnya.

Tabel 4.4 Besar Energi Adsorpsi dan Sifat Struktural dari Variasi Posisi Zat Warna pada Proses Adsorpsi

Tipe Rancangan	Energi Adsorpsi (kkal/mol)	R /Jarak antar Senyawa (Å)
Tipe 1	+11,5	2,97
Tipe 2	+8,14	2,74
Tipe 3	+13,37	2,28
Tipe 4	+11,84	2,63
Tipe 5	+12,84	2,50
Tipe 6	+9,56	2,24
Tipe 7	+7,85	3,04

Tabel 4.4 menjelaskan bahwa proses adsorpsi metil jingga oleh grafena bersifat endotermik yang ditandai nilai positif (+). Kemungkinan posisi zat warna yang dapat menjelaskan mekanisme saat proses adsorpsi adalah tipe ke-2, ke-6 dan ke-7 yang memiliki nilai besar adsorpsi yang paling terkecil yaitu masing-masing sebesar +8,14 kkal/mol; +9,56 kkal/mol dan +7,85 kkal/mol. Selain menggunakan parameter besar nilai energi adsorpsi yang terkecil untuk menunjukkan interaksi antara metil jingga dan grafena, juga digunakan parameter panjang jarak ikatan antara gabungan. Oleh sebab itu, rancangan tipe ke-6 yang memiliki jarak ikatan yang paling kecil dibandingkan dengan tipe rancangan lainnya adalah rancangan yang memungkinkan untuk menjelaskan posisi metil jingga terikat pada proses adsorpsi dan metil jingga terikat secara kuat. Jarak ikatan antar atom antara metil jingga dan grafena yang ditunjukkan pada Tabel 4.4 dapat menjelaskan bahwa adsorpsi yang terjadi yaitu bersifat fisorpsi.



Gambar 4.10 Hasil Optimasi Geometri Gabungan Grafena dan Metil Iodida dengan Variasi Rancangan Posisi Zat Warna (a) Tipe-1 (b) Tipe-2 (c) Tipe-3 (d) Tipe-4 (e) Tipe-5 (f) Tipe-6 (g) Tipe-7

#### 4.4.2 Pengaruh Variasi Adsorben pada Proses Adsorpsi Metil Jingga

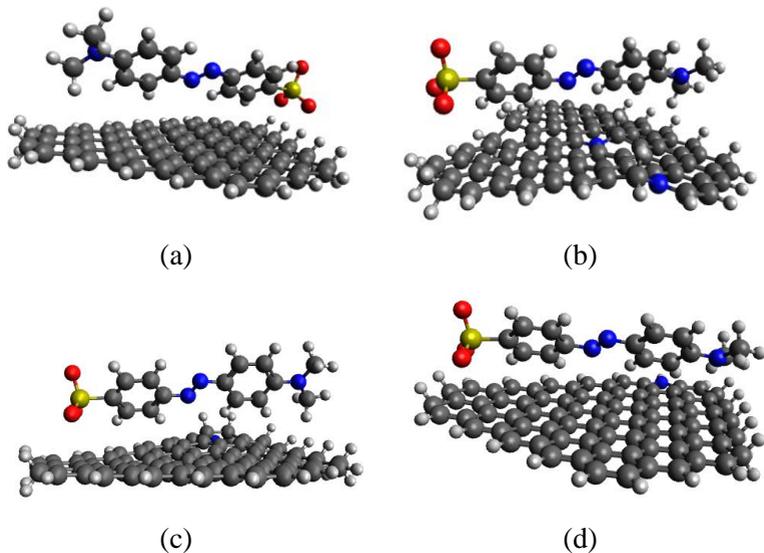
Variasi adsorben bertujuan untuk mendapatkan adsorben yang efisien untuk proses adsorpsi zat warna metil jingga. Variasi adsorben yang diajukan dalam tahap ini diantaranya adalah grafena dan N-grafena dengan berbagai konfigurasi strukturnya yaitu kuartener, piridinik, pirolik yang digabungkan dengan posisi zat warna metil jingga sesuai dengan rancangan tipe ke-6.

Hasil optimasi geometri struktur 3D dari rancangan gabungan adsorben dan metil jingga dengan variasi jenis adsorben diantaranya adalah grafena dan N-grafena dengan ketiga konfigurasi strukturnya yaitu kuartener, piridinik-N dan pirolik-N pada tahap ini, disajikan dalam Gambar 4.11. Penentuan nilai besar energi adsorpsi dengan Persamaan 4.1.

Tabel 4.5 menyajikan besar energi adsorpsi dan sifat struktural yang berupa data energi molekul dan jarak antara metil jingga dan adsorben sehingga diperoleh informasi bahwa adsorben N-grafena kuartener memiliki energi adsorpsi yang terendah yaitu sebesar +1,12 kkal/mol. N-grafena kuartener merupakan adsorben yang paling baik untuk mengasorpsi zat warna metil jingga. Nilai positif (+) menunjukkan bahwa proses adsorpsi merupakan reaksi endotermik dan ikatan antara metil jingga dengan adsorben merupakan ikatan secara fisorpsi.

Tabel 4.5 Besar Energi Adsorpsi dan Sifat Struktural dari Variasi Adsorben Grafena dan N-Grafena untuk Menjelaskan Mekanisme Proses Adsorpsi

Tipe Adsorben	Grafena	N-grafena Kuartener	N- grafena Piridinik	N-grafena Pirolik
Energi (kkal/mol)	+ 9,56	+ 1,12	+ 6,50	+ 1,27
R/Jarak antar senyawa (Å)	2,24	1,86	2,66	3,20



Gambar 4.11 Hasil Optimasi Geometri Gabungan Grafena dan Metil Jingga dengan Variasi Adsorben (a) Grafena (b) N-Grafena Kuartener (c) N-Grafena Piridinik (d) N-Grafena Pirolik

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diketahui bahwa doping Nitrogen pada grafena menimbulkan terbukanya celah pita grafena. N-grafena kuartener memiliki energi molekul sebesar  $-2.018.547$  kkal/mol dan energi *bandgap* sebesar  $0.768$  eV.

Hasil Analisa interaksi antara metil jingga dengan grafena dan N-grafena menunjukkan bahwa adsorpsi bersifat fisisorpsi, rancangan tipe ke-6 merupakan posisi zat warna metil jingga yang memungkinkan untuk teradsorpsi oleh grafena dan N-grafena kuartener merupakan adsorben yang paling baik untuk mengadsorpsi zat warna metil jingga dengan energi adsorpsi sebesar  $1,12$  kkal/mol.

#### **5.2 Saran**

Penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh interaksi metil jingga dan grafena secara komputasi terhadap sifat elektronik kedua senyawa dan perhitungan menggunakan metode PCM-SCRF (Polarized Continuum Model-Self Consistent Reaction Field) juga perlu dilakukan guna mengetahui pengaruh pelarut terhadap sifat elektronik dari proses adsorpsi metil jingga oleh grafena dan N-grafena.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

**DAFTAR PUSTAKA**

- Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B., 2010. Honeycom Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* 110(1), 132-145.
- Alhabradi, T.F., 2018. DFT Study of the Covalent Functionalization of Double Nitrogen Doped Graphene. Tesis Clark Atlanta University.
- Arsanarom, P.R., 2011. Structure and Properties of Graphene Nano Disk (GND) with and without Edge-dopant. Tesis Michigan Technological University.
- Atkins, P., Paula, J.D., 2010. Physical Chemistry, Ninth Edition. W.H. Freeman and Company, New York.
- Baniya, D., 2018. The Hidrogen Passivated Graphene Cluster and its Stability-First Principle DFT (B3LYP) Levels of Approximation with the Basis Set 3-21G. *Kathford Journal of Engineering and Management.* 1(1), 5-10.
- Berutu, W.V.A., 2016. Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal terhadap Sifat Kapasitif Superkapasitor Berbahas Graphene. Skripsi ITS.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* 289, 457-484.
- Bryantsev, V.S., Diallo, M.S. Van Duin, A.C.T, Goddard III, W.A., 2009. Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-Class Density Functional for Predicting the Binding Energies of Neutral, Protonated, and Deprotonated Water Cluster. *Journal of Chemical Theory and Computation.* 5, 1016-1026.

- Cahyani, A.S., 2018. Sintesis Graphene Oxide Berbahan Dasar Graphite limbah baterai Zinc-Carbon dalam Fase Cair Menggunakan Frekuensi Audiosonik dan Ultrasonik. Skripsi UNY.
- Chen, P., Yang, J.J., Li, S.S., Wang, Z., Xiao, T.Y., Qian, Y.H., Yu, S.H., 2013. Hydrothermal Synthesis of Macroscopic Nitrogen Doped Graphene Hydrogels for Ultrafast Supercapacitor. *Nano Energi*. 2, 249-256.
- Cohen, A.J., Mori-Sanchez, P., 2012. Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Review*, 289-320.
- Dai, Z., Wang, K., Li, L., Zhang, T., 2013. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene with Microwave. *Int.J. Electrochem. Sci.* 8, 9384-9389.
- Dahlke, E.E., Truhlar, D.G., 2005. Improved Density Functional for Water. *Journal of Physical Chemistry*. 109 (33), 15677-15683.
- DeAssis, L.K., Damasceno, B.S., Carvalho, M.N.M., Oliveira, E.H.C., Ghislandi, M.G., 2019. Adsorption Capacity Comparison between Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets for the Removal of Colored Textile Dyes from Wastewater. *Environmental Technology*, 1479-147x (belum diterbitkan).
- de Souza, T.N.V., de Carvalho, S.M.L., Vieira, M.G.A., da Silva, M.G.C., Brasil, D.D.S.B., 2018. Adsorption of Basic Dyes onto Activated Carbon: Experimental and Theoretical Investigation of Chemical Reactivity of Basic Dyes using DFT-based Descriptors. *Applied Surface Science*. 448, 662-670.

- Dinadayalane, T.C., Leszczynska, D., Leszczynski, J., 2012. Graphene: Properties, Biomedic Applications and Toxicity. *RSC Nanoscience and Nanotechnology*. 25, 1-26.
- Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G., Alexander, A., 2006. Carbon Nanotubes : A Review of their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety. *Toxicol Sci*. 92, 5-92.
- Ermawan, H., Yahmin, Marfu'ah, S., 2012. Kajian Mekanisme Reaksi Hidrolisis N-Fenil-3-Hidroksi Pikolinamida dalam Kondisi menggunakan Metode DFT dan Post-SCF. *Jurnal Kimia*. 1(2), 1-11.
- Falahiyah, 2015. Adsorpsi Methylene Blue menggunakan Abu dari Sabut dan Tempurung Kelapa Teraktivasi Asam Sulfat. Skripsi UIN Malang
- Fitriani, A.E., 2016. Penurunan Konsentrasi *Methyl Orange* dengan Variasi Dosis Koagulan Ekstrak NaCl-Biji Asam Jawa serta pH Larutan dan Konsentrasi *Methyl Orange*. Skripsi Unisma Malang.
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzari, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., Geim, A.K., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene layers. *Physical Review Letters*. 97, 187401 (1-4).
- Floudas, C.A., Pardalos P.M., 2000. Optimizatiom in Computational Chemistry and Molecular Biology: Local and Global Approaches. Kluwer Academic Publishers.

- Fraditasari, R., Wardani, S., Khunur, M.M., 2015. Degradasi Methyl Orange menggunakan Fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-N}$ : Kajian Pengaruh Sinar dan Konsentrasi  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . *Kimia Student Journal*. 1(1), 606-612.
- Fujimoto, Y., Saito, S., 2011. Formation, Stabilities, and Electronic Properties of Nitrogen Defect in Graphene. *Physical Review B*. 84, 245446(1-7).
- Ganji, M.D., Hosseini-Khah, S.M., Amini-tabar, Z., 2015. Theoretical Insight into Hydrogen Adsorption onto Graphene: A First-Principles B3LYP-D3 Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (4). 2504-2511.
- Gao, H., Song, L., Guo, W., Huang, L., Yang, D., Wang, F., Zou, Y., Fan, X., Liu, Z., Gao, W., Vajtai, R., Hackenberg, K., Ajayan, P.M., 2012. A Simple Method to Synthesize Continuous Large Area Nitrogen-doped Graphene. *Carbon*. 50, 4476-4482.
- Garcia, A.G., Baltazar, S.E., Castro, A.H.R., Robles, J.F.P., Rubio, A., 2008. Influence of S and P Doping in a Graphene Sheet. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 5(11), 2221-2229.
- Garcia de la Vega, J.M., Miguel, B., 2003. Basis Set for Computational Chemistry, Chapter 3. *Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry*. Spain.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007. The Rise of Graphene. *Nat Mater*. 6, 183-191.
- Ito, J., Nakamura, J., Natori, A., 2008. Semiconducting Nature of the Oxygen-adsorbed Graphene Sheet. *Journal of Applied Physics*. 103, 113712 (1-5).

- Karki, D.B., Adhikari, N.P., 2014. First-principles DFT Study for the Structural Stability of Hydrogen Passivated Graphene (H-graphene) and Atomic Adsorption of Oxygen on H-graphene with Different Schemes. eprint arXiv:1404/6446, 1-21.
- Kasmui, 2015. Kimia Komputasi (Teori dan Aplikasi) menggunakan *Software* Hyperchem dan Gaussian. Universitas Negeri Semarang, Semarang.
- Kaur, M., Kaur, M., Sharma, V.K., 2018. Nitrogen-doped Graphene Quantum Dots: A Review on Synthesis and Applications in Energy, Sensors and ENvironment. *Advances in Colloids and Interface Science*. 259. 44-64.
- Koch, W., Holthausen, M.C., 2001. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. WILEY-VCH Verlag GmbH, Germany.
- Kumari, N., Singh, R.N., 2016. Nanocomposites of Nitrogen-Doped Graphene and Cobalt Tungsten Oxide as Efficient Electrode Material for Application in Electrochemical Devices. *AIMS Material Science*. 3(4), 1456-1473.
- Kusumawati, Y., 2015. Oxide and Composite Electron Transport Layers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. Tesis Universit e Pierre et Marie Curie, Paris.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J., 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 321, 385-388.

- Liu, B., Yang, C.M., Liu, Z., Lai, C.S., 2017. N-doped Graphene with Low Intrinsic Defect Densities via a Solid Source Doping Technique. *Nanomaterials*. 7, 302 (1-12).
- Liu, J., Tang, J., Gooding, J.J., 2012. Strategies for Chemical Modification of Graphene and Applications Chemically Modified Graphene. *Journal of Material Chemistry*. 22, 12435-12452.
- Lonfat, M., Marsen, B., sattler, K., 1999. The Energy Gap of Carbon Cluster Studied by Scanning Tunnelling Spectroscopy. *Chemical Physics Letter*. 313, 539-543.
- Lu, Y., Huang, Y., Zhang, M., Chen, Y., 2014. Nitrogen-Doped Graphene Materials for Supercapacitor Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 14, 1134-1144.
- Madjid, A.D.R, Nitase, M., Atikah, Sabarudin, A., 2015. Pengaruh Penambahan Tripolyfosfat pada Kitosan Beads untuk Adsorpsi Methyl Orange. *Jurnal MIPA*. 38(2), 144-149.
- Mahatmanti, F.W., Sumarni, W., 2003. Kajian Termodinamika Penyerapan Zat Warna Metil Orange (MO) dalam Larutan Air oleh Adsorben Kitosan. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi UNDIP*. 6 (2), 13-18.
- Muller, J., Hauaux, F., Lison, D., 2006. Respiratory Toxicity of Carbon Nanotubes: How Worried Should We be ?. *Carbon*. 44(6), 1048-1056.
- Nagi, B., Jensen, F., 2017. Reviews in Computational Chemistry, First Edition. 30. John Wiley & Sons Inc, New York

- National Center for Biotechnology Information. 2008. Methyl Orange. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-orange> (diakses pada 25 Desember 2019).
- Ng, S.W., Noor, N., Zheng, Z., 2018. Graphene-based Two Dimensional Janus Material. *NPG Asia Material*. 10, 217-237.
- Noei, M., 2016. DFT Study on the Sensitivity of Open Edge Graphene toward CO<sub>2</sub> Gas. *Vacuum*. 131, 194-200.
- Petrusenko, I.K., 2017. A DFT Study of Hidrogen Adsorption onto Graphene: Effect of Nitrogen Doping. *Journal of Nano and Electronic Physic*. 9(3), 03018 (1-6).
- Pranowo, H.D., 2011. Pengantar Kimia Komputasi. *Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry (AIC)*. Lubuk Agung, Bandung.
- Prianto, B., 2005. Pemodelan Kimia Komputasi. Laporan Hasil Penelitian Lapan.
- Puteri, Z.R., 2018. Penentuan Potensial Redoks secara Komputasi untuk Senyawa Nitroksida Radikal dan Turunannya serta Analisis dalam Aplikasinya Sebagai Elektrolit pada *Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)*. Skripsi ITS.
- Robati, D., Mirza, B., Rajabi, M., Morandi, O., Tyagi, L., Agarwal, L., Gupta, V.K., 2016. Removal of Hazardous Dyes-BR 12 and Methyl Orange using Graphene Oxide as an Adsorbent from Aqueous Phase. *Chemical Engineering Journal*. 15, 1214.
- Sanchez-Paisal, Y., Sanchez-Porta, D., Ayueta, A., 2008. AB Initio Calculations of Zircanium Adsorption and

Diffusion on Graphene. *Physical Review B*. 80, 045428 (1-10).

Syauqiah, I., Amalia, M., Kartini, H.A., 2011. Analisis Variasi Waktu dan Kecepatan Pengadukan pada Proses Adsorpsi Limbah Logam Berat dengan Arang Aktif. *Info Teknik*. 12(1), 11-19.

Schrödinger, E., 1962. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* 28, 1049-1070.

Silviyanti, I., 2012. Pengelolaan Zat Warna Tekstil Jingga Metil menggunakan Bentonit Terpillar TiO<sub>2</sub>. Skripsi UNAIR.

Simanjuntak, M., 2017. Adsorpsi Zat Warna Metilen Merah dan Metilen Biru menggunakan Karbon Aktif dari Kulit Durian dengan menggunakan NaOH. Skripsi UNSU, Medan.

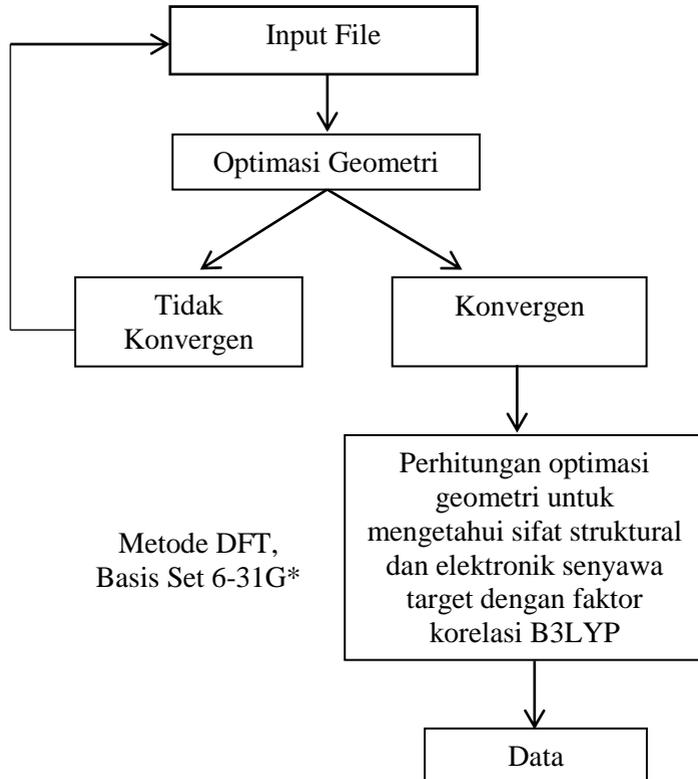
Spyrou, K., Rudolf, P., 2014. Functionalization of Grapene, First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. Germany.

Villalpando-Paez, F., Romero, A.H., Munoz-Sandoval, E., Marinez, L.M., Terrones, H., Terrones, M., 2004. Fabrication of Vapor and Gas Sensor using Films of Aligned CN<sub>x</sub> Nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 368, 137-143.

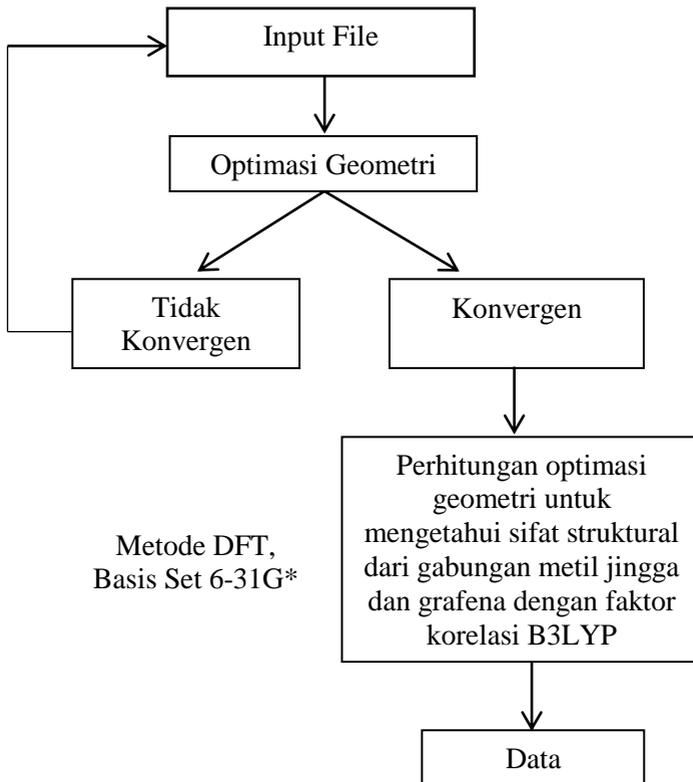
Todorova, T., Seitsonen, A.P., Hutter, J., Kuo, L.F.W., Mundy, C.J., 2006. Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water: Hybrid Density Functionals. *Journal Physical and Chemistry B*. 110(8), 3685-3691.

- Wang, M., Li, C.M., 2011. Excitonic Properties of Hydrogen Saturation-edged Armchair Graphene Nanoribbons. *Nanoscales*. 3, 2324-2328.
- Wang, Y., Shao, Y., Matson, D.W., Li, J., Lin, Y., 2010. Nitrogen-doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *AcNano*. 4(4), 1790-1798.
- Yang, G., Li, L., Lee, W.B., Ng, M.C., 2018. Structure of Graphene and its Disorders: A Review. *Science and Technology of Advanced Material*. 19 (1). 613-648.
- Zhang, H.B, Zheng, W.G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.W., Lu, Z.H., 2010. Electrically Conduvtive Polyethylene Terephthalate Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Polymer*. 51, 1191-1196.
- Zhao, L., 2011. Viisualizing Individual Nitrogen Dopant in Monolayer Graphene. *Science*. 333, 999-1003.
- Zhibin, Q., Fei, S., Xin, L., Jihui, G., Zhipeng, Q., Guangbo, Z., 2018. The Effect of Nitrogen-containing Functional Groups on SO<sub>2</sub> Adsorption on Carbon Surface: Enhanced Physical Adsorption Interactions. *Surface Science*. 677, 78-82.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

**LAMPIRAN****LAMPIRAN A: SKEMA KERJA****A. 1 Optimasi Geometri dan Frekuensi Senyawa Target**

## A.2 Optimasi geometri lanjutan untuk Interaksi Metil Jingga dan Grafena



## LAMPIRAN B: MUATAN PARSIAL MULLIKEN OPTIMASI GEOMETRI N-GRAFENA

### B.1 Muatan Parsial Mulliken N-grafena Kuartener

No Atom	Muatan (au)		
		H97	0,174
		H110	0,150
		Jumlah	-0,060
C3	-0,019		
C6	-0,027		
C7	0,030		
C8	-0,108		
N9	-0,786		
C10	0,231		
C11	0,226		
C12	0,055		
13	0,023		
C14	0,041		
C15	0,057		
C19	0,048		
C20	0,044		
C49	0,036		
C50	0,204		
C51	-0,003		
C54	0,0004		
C55	0,136		
C56	-0,226		
N57	-0,590		
C75	0,265		
C77	0,075		
C78	-0,258		
H96	0,162		

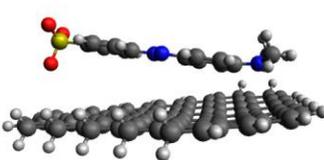
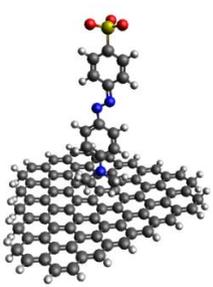
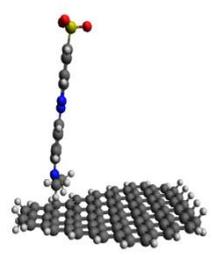
**B. 2 Muatan Parsial Mulliken N-grafena Piridinik**

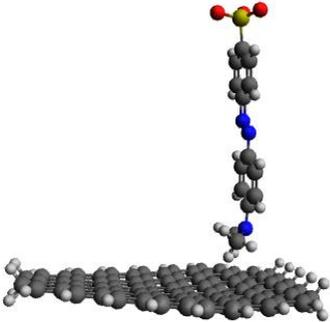
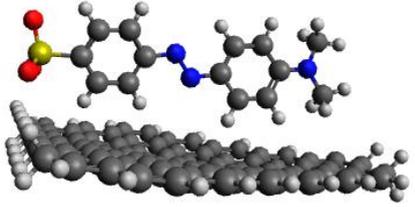
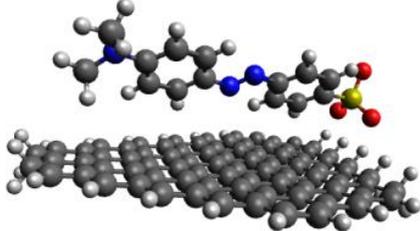
No Atom	Muatan
C24	-0,272
C35	0,083
C36	0,112
C37	-0,267
C38	0,148
C70	-0,386
C71	-0,159
C72	0,315
N73	-0,467
C74	0,008
H84	0,183
H91	0,172
H102	0,155
H103	0,164
H104	0,142
H105	0,136
Jumlah	+0,070

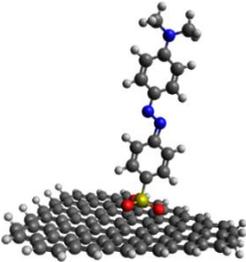
**B. 3 Muatan Parsial Mulliken N-grafena Pirolik**

No Atom	Muatan
C24	-0,102
C25	-0,068
C35	0,043
C36	0,173
C37	-0,130
C38	0,452
C39	0,286
C40	-0,311
C70	-0,382
C71	-0,239
C72	0,476
N82	-0,914
H89	0,122
H99	0,163
H100	0,163
H101	0,125
H111	0,322
Jumlah	+0,005

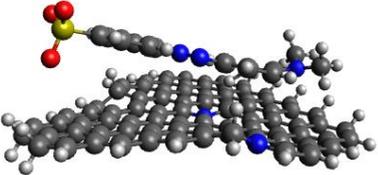
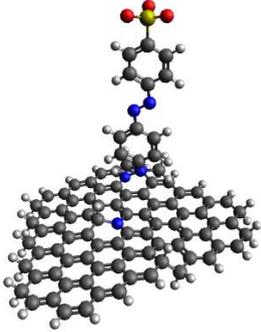
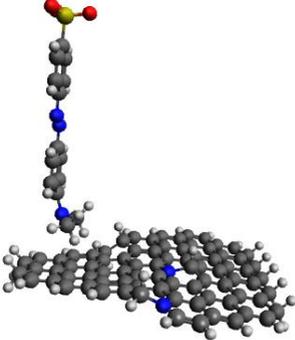
**LAMPIRAN C: OPTIMASI GEOMETRI GABUNGAN  
METIL JINGGA dan N-GRAFENA****C.1 Grafena**

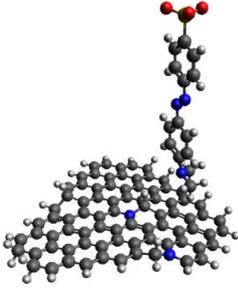
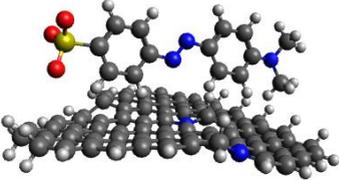
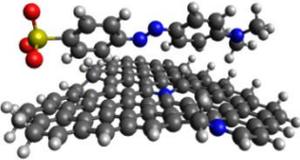
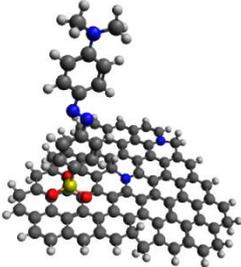
Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p>Tipe 1</p>	-2.830.784	11,50
 <p>Tipe 2</p>	-2.830.787	8,14
 <p>Tipe 3</p>	-2.830.782	13,37

Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p data-bbox="386 662 464 694">Tipe 4</p>	-2.830.783	11,84
 <p data-bbox="386 973 464 1005">Tipe 5</p>	-2.830.782	12,85
 <p data-bbox="386 1300 464 1329">Tipe 6</p>	-2.830.786	9,56

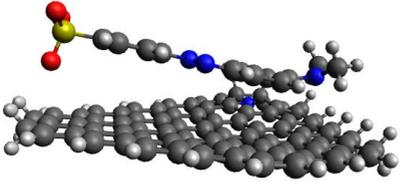
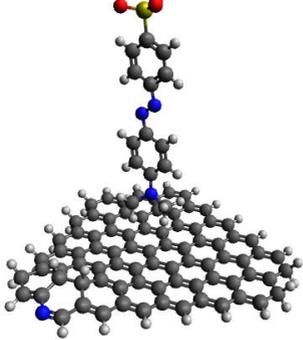
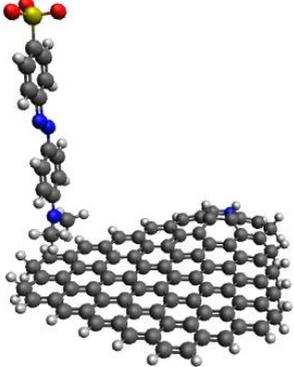
Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p data-bbox="348 598 426 627">Tipe 7</p>	-2.830.788	7,85

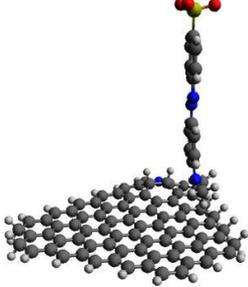
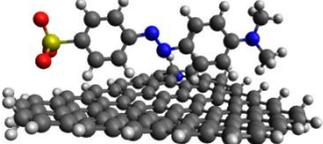
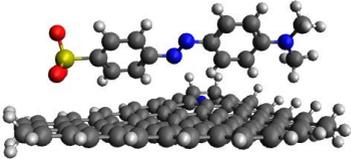
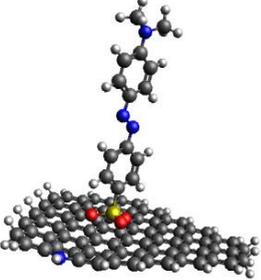
## C.2 N-Grafena Kuartener

Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p data-bbox="359 555 437 588">Tipe 1</p>	-2.853.041	95,63
 <p data-bbox="359 954 437 986">Tipe 2</p>	-2.853.114	23,03
 <p data-bbox="359 1358 437 1386">Tipe 3</p>	-2.853.123	13,54

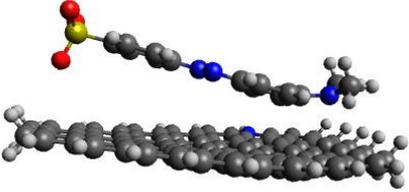
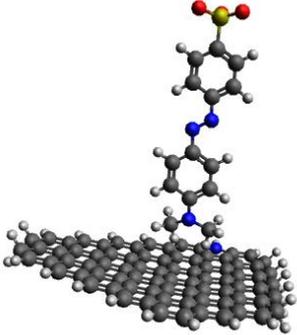
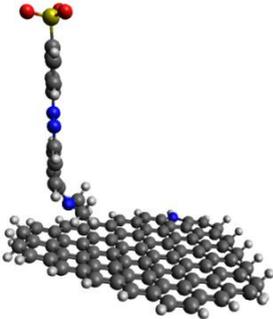
Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p>Tipe 4</p>	-2.853.131	5,52
 <p>Tipe 5</p>	-2.853.124	12,43
 <p>Tipe 6</p>	-2.853.136	1,21
 <p>Tipe 7</p>	-2.853.133	3,82

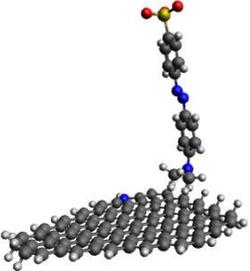
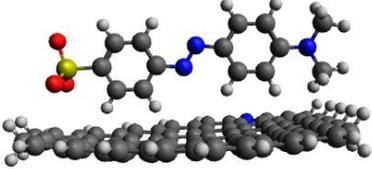
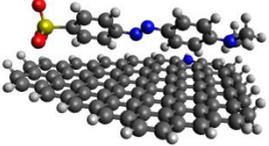
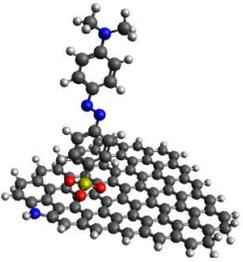
**C.3 N-Grafena Piridinik**

Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p data-bbox="370 555 449 587">Tipe 1</p>	-2.841.570	12,95
 <p data-bbox="370 951 449 983">Tipe 2</p>	-2.841.575	8,01
 <p data-bbox="370 1366 449 1398">Tipe 3</p>	-2.841.582	0,44

Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p data-bbox="333 595 412 627">Tipe 4</p>	-2.841.578	4,55
 <p data-bbox="333 791 412 823">Tipe 5</p>	-2.841.564	19.11
 <p data-bbox="333 1035 412 1067">Tipe 6</p>	-2.841.576	6,50
 <p data-bbox="333 1366 412 1398">Tipe 7</p>	-2.841.534	48,26

### C.4 N-Grafena Pirolinik

Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p data-bbox="372 571 445 603">Tipe 1</p>	-2.816.914	16,57
 <p data-bbox="372 986 445 1018">Tipe 2</p>	-2.816.922	9,01
 <p data-bbox="372 1361 445 1393">Tipe 3</p>	-2.816.909	21,42

Struktur Tiga Dimensi (3D)	Energi Molekul (kkal/mol)	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
 <p>Tipe 4</p>	-2.816.922	8,60
 <p>Tipe 5</p>	-2.816.911	19,82
 <p>Tipe 6</p>	-2.816.930	1,27
 <p>Tipe 7</p>	-2.816.920	11

## LAMPIRAN D: FILE *INPUT* OPTIMASI GEOMETRI SENYAWA TARGET PADA *SOFTWARE* GAUSSIAN

Berikut merupakan contoh file input optimasi geometri frekuensi grafena:

```
%chk=Graphene31
%NProc=4
#P GFINPUT IOP(6/7=3) B3LYP/6-31G* Opt freq
FormCheck

Grafena31

0 1
C   -53.99012    7.12076    4.41914
C   -53.10031    8.09964    3.78104
C   -53.01455    8.12878    2.42668
C   -54.10281    7.11614    5.76480
C   -54.76237    6.14452    3.63879
C   -54.67945    6.16965    2.28409
C   -55.45347    5.19148    1.49727
```

.....

Penjelasan tentang kode perintah:

- %chk: data backup apabila terjadi mati listrik
- %nproc=4: limit maksimum penggunaan CPU untuk proses perhitungan
- #P GFINPUT IOP(6/7=3): kode untuk hasil output yang dapat divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi
- B3LYP: fungsi faktor korelasi-pertukaran yang digunakan dalam perhitungan molekul
- 6-31G\*: basis set untuk perhitungan optimasi geometri senyawa target
- Opt Freq FormCheck: kode perintah untuk optimasi dan frekuensi molekul

- Baris kelima: Judul proses
- Baris ketujuh:
  1. Kolom 1: Total Muatan Molekul = 0
  2. Kolom 2: Multiplisitas molekul = 1
- Baris kedelapan:
  1. Kolom 1: Nama atom
  2. Kolom 2, 3 dan 4: Koordinat molekul, dapat ditulis dalam koordinat kartesian atau Z-matrix.

## LAMPIRAN E: FILE INPUT GABUNGAN OPTIMASI GEOMETRI LANJUTAN PADA SOFTWARE GAUSSIAN

Berikut merupakan contoh file input gabungan senyawa grafena dan zat warna metil jingga psda optimasi geometri lanjutan:

```
%nproc=8
%mem=1000MW
%chk=gabunganatipe1
#P GFINPUT IOP(6/7=3) B3LYP/6-31G* opt
    geom=(connectivity) SCF(XQC,maxcyc=500)
```

optimasi geometri gabungan

```
-1 1
C   0  4.92710000  0.50020000  0.00020000  H
H  -1  5.52950000  5.19940000  0.86830000  H
O   0  6.18650000 -5.30060000  4.16240000  H
H   0 -4.92410000  1.56060000  5.13010000  H
O   0  7.51060000 -3.18830000  4.42940000  H
C   0  2.60310000 -1.52510000  4.06340000  H
.....
1 4 2.0 2 1.0 5 1.0
2 27 1.0 3 2.0
3 8 1.0 12 1.0
4 31 1.0 32 1.0
5 16 1.0 6 2.0
6 7 1.0 8 1.0
.....
```

} input file

Penjelasan tentang kode perintah:

- %Mem=1000MW: maksimum memori pada output file
- %chk: data backup apabila terjadi mati listrik
- %nproc=8: limit maksimum penggunaan CPU untuk proses perhitungan

- #P GFINPUT IOP(6/7=3) : kode untuk hasil output yang dapat divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi
- B3LYP: fungsi faktor korelasi-pertukaran yang digunakan dalam perhitungan molekul
- 6-31G\*: basis set
- Opt geom=(connectivity): kode perintah untuk memperjelas ikatan atom  
contoh pembacaan:  
6 7 1.0 8 1.0 artinya atom nomor 6 terikat dengan atom nomor 7 orde ikatan 1.0 dan terikat pula dengan atom 10 orde ikatan 1.0
- Baris keenam: Judul proses
- Baris kedelapan:
  1. Kolom 1: Total Muatan Molekul = -1
  2. Kolom 2: Multiplisitas molekul = 1
- Baris kesembilan :
  1. Kolom 1: Nama atom
  2. Kolom 2, 3 dan 4: Koordinat molekul, dapat ditulis dalam koordinat kartesian atau Z-matrix.

## LAMPIRAN F: FILE OUTPUT GAUSSIAN

File log Gaussian merupakan file output perhitungan optimasi geometri. File log Gaussian terdiri dari:

- membaca input file
- kekonvergenan
- nilai energi pada SCF DONE terakhir
- besar muatan parsial dan parameter hasil optimasi geometri

### Optimasi Grafena

-----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

C	-53.99012	7.12076	4.41914	} input file
C	-53.10031	8.09964	3.78104	
C	-53.01455	8.12878	2.42668	
C	-54.10281	7.11614	5.76480	
C	-54.76237	6.14452	3.63879	
C	-54.67945	6.16965	2.28409	

- membaca indikasi perhitungan optimasi geometri telah diperoleh struktur yang konvergen dapat dilihat dari indikator dibawah ini :

Item	Value	Threshold	Converged?	} konvergen
Maximum Force	0,000012	0,000450	YES	
RMS Force	0,000003	0,000300	YES	
Maximum Displacement	0,001409	0,001800	YES	
RMS Displacement	0,000188	0,001200	YES	

Predicted change in Energy = 8.019289D-08

Optimization completed.

-- Stationary point found

- besar nilai energi pada SCF DONE:

SCF Done: E(RB3LYP) = -3181.15485359A.U after 3 cycles.

- Parameter yang diperoleh dari hasil optimasi geometri, ditunjukkan pada tabel berikut:

*Optimized Parameters*  
(Angstroms and degrees)

<i>Name</i>	<i>Definition</i>	<i>Value</i>	<i>Derivative</i>	<i>Info</i>
R1	R(1,2)	1,4534 Å	-DE/DX	0,0
R2	R(1,4)	1,3696 Å	-DE/DX	0,0
R3	R(1,5)	1,4541 Å	-DE/DX	0,0
R4	R(2,3)	1,3940 Å	-DE/DX	0,0
A1	A(2,1,4)	120,6 °	-DE/DX	0,0
A2	A(2,1,5)	118,6 °	-DE/DX	0,0
A3	A(4,1,5)	120,8 °	-DE/DX	0,0
D1	D(4,1,2,3)	-170,0 °	-DE/DX	0,0
D2	D(4,1,2,27)	-0,0059 °	-DE/DX	0,0
D3	D(5,1,2,3)	0,035 °	-DE/DX	0,0

Dimana :

- R adalah ikatan antar atom dalam struktur.
- R(1,2) menunjukkan adanya ikatan antara atom no.1 dan 2 dengan panjang 1,4539Å.
- A merupakan sudut yang terbentuk akibat 3 atom yang berdampingan.
- A(2,1,4) menunjukkan bahwa terjadi sudut antara 3 atom yaitu atom no. 2,1 dan 4 dengan atom no.1 sebagai pusat sudut.
- D merupakan sudut dehidral yang terbentuk akibat 4 atom yang berdampingan
- D(4,1,2,3) menunjukkan bahwa terjadi sudut antara 3 atom yaitu atom no. 4,1,2 dan 3.

- Muatan parsial mulliken yang diperoleh dari optimasi geometri senyawa grafena adalah sebagai berikut

No. Atom	Atom	Value (a.U)
1	C	0,113657
2	C	-0.080721
3	C	0.077783
84	H	0.152361
85	H	0.152329
86	H	0.150941

---

**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama lengkap Tantiana Marlita Prahawati dan dilahirkan di kota Sidoarjo Jawa Timur pada tanggal 11 April 1998. Penulis merupakan anak ke-1 dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan di SDN 1 Bendotretek (2003-2009), SMPN 2 Krian (2009-2012), dan SMAN 1 Krian (2012-2015). Penulis diterima di Departemen Kimia Fakultas Sains dan Analitika Data Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 01211540000053. Penulis mendalami bidang Komputasi di bawah bimbingan Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si (y\_kusumawati@chem.its.ac.id). Penulis sempat aktif sebagai staf sie konsumsi *Chemistry Week* 8 tahun 2016, Staf sie perkamjain *Chemistry Week* 9 dan kegiatan lainnya. Selanjutnya penulis pernah melakukan kerja praktek di Unit N<sub>2</sub>O *Plant* di PT. Aneka Gas Industri V Sidoarjo 2018. Penulis dapat dihubungi melalui alamat email **litatantiana21@gmail.com** atau nomor HP **087703276073**.