



SKRIPSI

**STUDI KOMPUTASI PENGARUH POSISI DOPING
ATOM NITROGEN PADA GRAFENA SEBAGAI
ADSORBEN PADA ADSORPSI ZAT WARNA
METILEN BIRU**

**DITA LASTRI
NRP. 01211540000104**

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

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



SCRIPT

**COMPUTATIONAL STUDY OF THE EFFECT OF
NITROGEN DOPING POSITION ON GRAPHENE
AS ADSORBENT OF THE ADSORPTION OF
METHYLENE BLUE DYE**

**DITA LASTRI
NRP. 01211540000104**

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

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCES AND DATA ANALYTICS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020**

**STUDI KOMPUTASI PENGARUH POSISI DOPING
ATOM NITROGEN PADA GRAFENA SEBAGAI
ADSORBEN ZAT WARNA METILEN BIRU**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains
pada program studi S-1 Departemen Kimia
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Oleh:

DITA LASTRI
NRP. 01211540000104

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

LEMBAR PENGESAHAN

**STUDI KOMPUTASI PENGARUH POSISI DOPING
ATOM NITROGEN PADA GRAFENA SEBAGAI
ADSORBEN ZAT WARNA METILEN BIRU**

SKRIPSI

Oleh:

DITA LASTRI
NRP. 01211540000104

Surabaya, 17 Januari 2020

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.
NIP. 19810128 200812 2 003

Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia



Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, S.Si, M.Si.
NIP. 19740428 199802 1 001

Bismillahirrahmanirrahim
Naskah ini saya persembahkan untuk
Ayah, Mama, mas, kakak,
Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si
Teman-teman Goldschmidt,
Keluarga CFC-Nita dan Carbonita,
Serta Keluarga Tim Futsal Putri ITS

STUDI KOMPUTASI PENGARUH POSISI DOPING ATOM NITROGEN PADA GRAFENA SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA METILEN BIRU

Nama : Dita Lastri
NRP : 01211540000104
Departemen : Kimia
Dosen Pembimbing : Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.

ABSTRAK

Grafena mampu menjadi salah satu adsorben yang baik dalam mengadsorpsi zat warna. Doping nitrogen pada grafena telah banyak dikembangkan karena dapat mengubah distribusi elektron pada grafena serta membuka *bandgap*nya. Penelitian ini memfokuskan bagaimana pengaruh doping nitrogen pada grafena terhadap adsorpsi zatwarna metilen biru. Hasil dari penelitian didapatkan bahwa diantara N-grafena yang terbentuk, grafena N-kuarterner merupakan yang paling stabil dengan energi sebesar - 2018547,953 kkal/mol. Setelah dilakukan penggabungan zat warna dengan grafena, diketahui bahwa zat warna metilen biru lebih mudah teradsorpsi dengan posisi horizontal terhadap grafena. Diantara empat jenis grafena yaitu grafena murni, grafena N-kuarterner, grafena N-piridinik, dan grafena N-pirolilik, yang paling disukai oleh zat warna metilen biru sebagai adsorben adalah grafena N-pirolilik dengan jarak ikat 4,001 Å serta energi - 114205,022 kkal/mol.

Kata Kunci: grafena, doping nitrogen, adsorpsi, metilen biru

COMPUTATIONAL STUDY OF THE EFFECT OF NITROGEN DOPING POSITION ON GRAPHENE AS ADSORBENT OF THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE

Name : Dita Lastri
NRP : 01211540000104
Department : Chemistry
Supervisor : Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.

ABSTRACT

Graphene is one of the good adsorbent in adsorbing dyes. Nitrogen doping in graphene has been widely developed because it can change the distribution of electrons in graphene and opening the bandgap. This study focuses on the effect of nitrogen doping on graphene on the adsorption of methylene blue dyes. The results of the study found that among the N-graphene formed, N-quaternary graphene is the most stable with the energy -2018547,953 kcal / mol. After combining dyes with graphene, it is known that methylene blue dyes are more easily adsorbed in a horizontal position to graphene. Among the four types of graphene, namely pure graphene, N-quaternary graphene, N-pyridinic graphene, and N-pyrolic graphene, the most preferred by blue methylene dyes as adsorbents are N-pyrolic graphene with a bonding distance of 4,001 Å and energy -114205,022 kcal / mol.

Keywords: grafena, nitrogen doping, adsorption, methylene blue

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah rabbi'l'alamin, puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah Tugas Akhir yang berjudul “**Studi Komputasi Pengaruh Posisi Doping Atom Nitrogen Pada Grafena Sebagai Adsorben Zat Warna Metilen Biru**” dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak, untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dr. Yuly Kusumawati, M.Si., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan, bimbingan, serta kesabarannya selama proses pengerjaan serta penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Dr. Djoko Hartanto, M.Si., selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi, yang telah memberikan izin penggunaan laboratorium serta selalu memberikan nasihat-nasihat selama di laboratorium.
3. Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, S.Si, M.Si., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
4. Teman-teman *Goldschmidt* serta Keluarga Besar Laboratorium Kimia Material dan Energi, yang telah memberikan bantuan baik berupa do'a, motivasi, dan juga ilmunya sejak awal penelitian, hingga proses penyusunan naskah.
5. Dosen serta karyawan Departemen Kimia FSAD ITS.
6. Seluruh anggota Tim Futsal Putri ITS beserta *coaching staff* yang selalu menemani dan memberi semangat dari sebelum proses penyusunan naskah dimulai sampai selesai.
7. Keluarga besar saya, ayah, mama, mas Kiki, serta kakak yang telah memberikan dukungan, semangat, dan do'a yang luar biasa untuk saya.
8. Teman-teman dekat penulis selama masa-masa kuliah yang selalu menanyakan kabar dan memberi semangat selama ini.
9. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa dalam penulisan tugas akhir 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. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 17 Januari 2020

Penulis

DAFTAR ISI

SKRIPSI	i
SCRIPT	ii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Dasar Kimia Komputasi	5
2.1.1 Kimia Kuantum	5
2.1.2 Metode Kimia Komputasi	6
2.1.3 Teori Fungsional Kerapatan (<i>Density Functional Theory</i>)	8
2.1.4 Basis Set	10
2.2 Grafena/graphene.....	11
2.3 Zat Warna	13
2.3.1 Metilen Biru	15
2.4 Adsorpsi.....	15
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	19
3.1 Alat 19	
3.1.1 Perangkat Keras.....	19
3.1.2 Perangkat Lunak.....	19
3.2 Mekanisme Proses Komputasi.....	19
3.2.1 Validasi Struktur Grafena.....	19
3.2.2 Pembuatan Model Struktur dan Input File	20

3.2.3	Optimasi Geometri	20
3.2.4	Visualisasi Tiga Dimensi	21
3.3	Analisa Interaksi Metilen Biru dengan Grafena	22
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	23
4.1	Validasi Struktur Grafena.....	23
4.2	Pembuatan Model Struktur.....	25
4.2.1	Grafena Terdoping Nitrogen (N-Grafena)	25
4.2.2	Metilen Biru	25
4.3	Optimasi Geometri	26
4.3.1	N-Grafena.....	27
4.3.2	Metilen Biru.....	33
4.4	Interaksi Grafena dengan Metilen Biru	35
4.4.1	Energi Adsorpsi.....	35
4.4.2	Jarak Ikatan	39
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN.....	41
5.1	Kesimpulan.....	41
5.2	Saran.....	41
	DAFTAR PUSTAKA.....	43
	LAMPIRAN 1 : Skema Kerja	51
	LAMPIRAN 2 : Input File Gaussian.....	52
	LAMPIRAN 3 : Muatan Grafena dan N grafena	55
	LAMPIRAN 4 : Data Energi Grafena & N-grafena.....	63
	LAMPIRAN 5 : Visualisasi serta Energi Hasil Optimasi Penggabungan	64
	BIODATA PENULIS.....	67

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Tiga konfigurasi umum doping nitrogen pada grafena.	13
Gambar 2.2	Struktur Molekul Metilen Biru	15
Gambar 2.3	Fisisorpsi dan Kemisorpsi.....	16
Gambar 3.1	Variasi Struktur Grafena untuk Validasi	20
Gambar 4.1	Variasi Struktur Grafena untuk Validasi; (a)Grafena14, (b)Grafena19, (c)Grafena31	23
Gambar 4.2	Visualisasi Struktur 3D Variasi Grafena Hasil Optimasi Geometri (a)Grafena14, (b)Grafena19, (c)Grafena31.	24
Gambar 4.3	Spektrum DOS (<i>Density Of State</i>) dari Grafena14, Grafena19, dan Grafena31.	24
Gambar 4.4	Struktur Tiga konfigurasi N-Grafena; (a)Grafena N-kuarterner, (b)Grafena N-piridinik, (c)Grafena N-pirolik.	25
Gambar 4.5	Struktur Molekul Metilen Biru.	26
Gambar 4.6	Visualisasi Struktur 3D (a)Grafena, (b)Grafena N-kuarterner, (c)Grafena N-piridinik, (d)Grafena N-pirolik Hasil Optimasi Geometri.	27
Gambar 4.7	Posisi Substitusi Nitrogen Pada Grafena N-kuarterner.....	28
Gambar 4.8	Posisi Substitusi Nitrogen Pada Grafena N-piridinik dan N-pirolik.....	29
Gambar 4.9	Spektrum DOS Grafena, Grafena N-kuarterner, Grafena N-piridinik, Grafena N-pirolik.....	32
Gambar 4.10	Struktur 3D Metilen Biru Hasil Optimasi Geometri.	33
Gambar 4.11	Visualisasi HOMO(atas)-LUMO(bawah) Metilen Biru.....	34
Gambar 4.12	Jarak Metilen Biru dengan Masing-masing Grafena; (a)Grafena, (b)Grafena N-kuarterner, (c)Grafena N-piridinik, (d)Grafena N-pirolik.....	39

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Energi Hasil Dekomposisi Fisisorpsi SO ₂ pada Permukaan Karbon dengan Variasi Doping Nitrogen	13
Tabel 4.1 Data Panjang Ikatan di Sekitar Atom C pada Grafena Murni dan Atom N pada Grafena N-kuarternar pada Posisi Substitusinya.....	28
Tabel 4.2 Data Panjang Ikatan di Sekitar Atom C pada Grafena Murni dan Atom N pada Grafena N-piridinik dan N-pirolik pada Posisi Substitusinya.....	29
Tabel 4.3 Visualisasi HOMO-LUMO Grafena Murni dan N-Grafena.	31
Tabel 4.4 Jarak Ikatan Antar Atom pada Zat Warna Metilen Biru.	33
Tabel 4.5 <i>Electronic Molecular Descriptors Value of Methylene Blue</i>	34
Tabel 4.6 Visualisasi Penggabungan Metilen Biru dengan Grafena Murni.....	36
Tabel 4.7 Visualisasi Hasil Perhitungan dari Penggabungan Metilen Biru dengan Grafena Murni.....	37
Tabel 4.8 Data Energi Adsorpsi Masing-masing Tipe Konfigurasi.	38

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Beberapa dekade terakhir, industri zat warna sangat berkembang di berbagai bidang, yaitu penggunaan zat warna sintetis untuk industri tekstil, pelapisan baja, pabrik pulp kertas, makanan dan kosmetik. Zat warna dapat menimbulkan pencemaran air karena zat warna memiliki sifat xenobiotik dan memiliki struktur aromatik yang sulit untuk didegradasi (Parida dkk, 2011). *Methylene blue* (MB) merupakan salah satu zat warna organik kationik yang banyak diaplikasikan diberbagai bidang yaitu sebagai pewarna kapas atau wol, pewarna kertas dan pewarna rambut sementara. MB juga memiliki kemampuan teradsorpsi dengan kuat pada padatan, sehingga metilen biru sering digunakan sebagai zat indikator atau pemekat untuk menguji konsentrasi limbah dalam air hasil proses adsorpsi oleh adsorben. Metilen biru memiliki beberapa efek berbahaya pada manusia karena jika terkontaminasi akan mengakibatkan efek samping mata terbakar, iritasi saluran pencernaan, menyebabkan mual, muntah, dan diare jika tertelan (Sadasiyam dkk, 2005). Karena adanya efek berbahaya ini, maka diperlukan cara untuk menghilangkan atau mengurangi zat warna metilen biru dalam air.

Inovasi metode telah dikembangkan oleh para peneliti untuk menghilangkan limbah zat warna dalam air diantaranya adalah adsorpsi, *reverse osmosis*, presipitasi dan pertukaran ion (Wang S.B, dan Zhu Z.H., 2006). Adsorpsi merupakan metode yang paling banyak digunakan karena memiliki metode yang mudah dioperasikan dan murah. Adsorben yang sering digunakan dalam proses adsorpsi metilen biru yaitu karbon aktif, bentonit (Hong dkk, 2009) grafena (Zhao M.F., 2009), dan *carbon nanotube* (Yao Y.J. dkk, 2010) sehingga

diperoleh informasi bahwa adsorben tersebut mampu mengadsorpsi metilen biru dengan baik.

Grafena dapat dijadikan alternatif sebagai material adsorben. Grafena merupakan material berasal dari karbon dengan struktur berbentuk sarang lebah monolayer. Grafena telah menarik minat yang besar dalam beberapa tahun terakhir karena sifatnya yang unik yaitu memiliki sifat elektronik yang tinggi, konduktivitas termal yang baik, dan memiliki mobilitas elektron yang baik sehingga dapat dijadikan sebagai material pembawa muatan. Penelitian grafena yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya, diperoleh hasil bahwa grafena dapat mengadsorpsi logam berat (Deng dkk, 2010; Wang dkk, 2011) dan berbagai macam zat warna yaitu metil oranye, metil violet, rhodamin (Li dkk, 2011; Ramesha dkk, 2011). Inovasi yang dikembangkan untuk meningkatkan sifat elektronik grafena adalah doping heteroatom (Usachov dkk, 2011). Doping nitrogen dipilih untuk menambah sifat elektronik grafena karena nitrogen memiliki ukuran atom hampir sama dengan atom karbon dan memiliki lima elektron valensi yang mampu untuk membentuk ikatan valensi yang kuat dengan atom karbon dalam grafena (Guo dkk, 2010). Doping atom nitrogen pada grafena memiliki tiga konfigurasi struktur yaitu N-kuarternar, N-piridinik, serta N-pirolid.

Zhibin dkk (2018) meneliti pengaruh doping nitrogen terhadap grafena yang diperoleh informasi bahwa doping N pada grafena akan mempengaruhi elektron spin dan distribusi muatan atom pada grafena. Doping nitrogen pada grafena telah menjadi proses yang sederhana namun bermanfaat karena doping atom nitrogen dapat memanipulasi distribusi muatan lokal sehingga dapat meningkatkan kinerja grafena sebagai sel bahan bakar (Qu L. dkk, 2010), biosensor (Wang Y. dkk, 2010), dan perangkat elektronik (Wang X. dkk, 2009). Terlebih lagi, telah diketahui pada penelitian-penelitian sebelumnya bahwa perubahan distribusi muatan lokal pada grafena meningkatkan kemampuan grafena untuk berikatan

dengan ion dalam larutan (Jeong dkk, 2011). Atom nitrogen dalam grafena juga mengubah sisi aktif pada permukaan grafena, menggeser *Fermi level* grafena ke atas *Dirac point*, dan akan membuka celah pita antara pita konduksi dan pita valensi. Zhibin dkk (2018) juga meneliti pengaruh doping nitrogen pada grafena terhadap gas SO_2 dengan metode DFT (*Density Functional Theory*) yang menunjukkan hasil bahwa doping nitrogen dapat mengubah distribusi elektron pada permukaan grafena. Penelitian untuk mengetahui kemampuan grafena sebagai adsorben kerap dilakukan melalui eksperimen maupun studi komputasi. Penelitian secara komputasi cenderung hanya memodelkan grafena untuk mengadsorpsi adsorbat yang memiliki molekul kecil diantaranya CO_2 , SO_2 . Oleh sebab itu, dalam penelitian ini dilakukan analisa adsorpsi grafena dan N-grafena terhadap metilen biru yang memiliki struktur molekul cukup besar.

1.2 Permasalahan

Grafena merupakan salah satu adsorben yang memiliki potensi yang baik dalam adsorpsi zat warna. Penelitian grafena yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya, diperoleh hasil bahwa grafena dapat mengadsorpsi logam berat dan berbagai macam zat warna yaitu metil oranye, metil violet, rhodamin B (Li dkk, 2011; Ramesha dkk, 2011). Inovasi pada grafena kemudian dilakukan untuk meningkatkan sifat elektroniknya. Penelitian yang dilakukan Usachov tahun 2010 menunjukkan bahwa doping nitrogen pada grafena dapat membuka celah pita grafena dan mengubah distribusi elektron pada grafena. Perubahan distribusi elektron ini yang kemudian dianalisa apakah mempengaruhi adsorpsi zat warna karena dalam penelitian sebelumnya, diketahui bahwa perubahan distribusi muatan lokal pada grafena meningkatkan kemampuan grafena untuk berikatan dengan ion. Kemudian dianalisa diantara grafena dan N-grafena yang lebih baik dalam adsorpsi zat warna.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari doping nitrogen pada permukaan grafena terhadap adsorpsi zat warna kationik yaitu metilen biru melalui perhitungan komputasi dengan metode DFT (*Density Funtional Theory*).

1.4 Batasan Masalah

Pemodelan struktur grafena serta N-grafena mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Zhibin dkk tahun 2018 melalui perhitungan secara komputasi menggunakan metode DFT guna memperoleh informasi sifat elektronik dan sifat kimia yang ditunjukkan dari energi molekul, energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molcullar Orbital*), jarak ikatan, dan muatan mulliken. Zat warna yang dijadikan adsorbat adalah zat warna kationik, yaitu metilen biru.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Dasar Kimia Komputasi

2.1.1 Kimia Kuantum

Kimia kuantum adalah salah satu cabang ilmu kimia yang dapat digunakan untuk menentukan energi molekul, magnetik dan sistem optik dan termal dari suatu sistem dengan menggunakan persamaan Schrödinger. Kimia kuantum dianggap sangat mampu untuk mempermudah pemahaman dan memprediksikan suatu sifat, struktur dan mekanisme reaksi dari suatu molekul (Atkins dan Paula, 2010). Persamaan 2.1 merupakan persamaan Schrödinger yang digunakan untuk menentukan sifat dan karakteristik suatu molekul. Persamaan tersebut merupakan penjabaran dari rumus Schrödinger dimana \hat{H} adalah operator Hamiltonian yang merupakan fungsi operator diferensial yang menggambarkan total energi dari suatu molekul pada kondisi suatu sistem yang memiliki inti atom (M) dan elektron (N) dalam suatu medan magnet dan elektrik, yang dijabarkan pada Persamaan 2.2. Sedangkan, E adalah energi dari sistem dan Ψ 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 energi kinetik dari elektron, energi kinetik inti, energi interaksi tarik-menarik antara elektron dan inti, serta energi interaksi tolak menolak dari elektron-elektron dan elektron-inti. A dan B menunjukkan indeks jumlah dari inti (M), i dan j mewakili jumlah elektron,

dan ∇_i^2 merupakan operator Laplacian yang digunakan untuk menentukan koordinat Cartesian yang dijelaskan pada Persamaan 2.3 (Schrödinger, 1962).

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.3)$$

Inti atom memiliki massa yang lebih besar dibandingkan dengan massa elektron, sehingga pergerakan inti atom lebih lambat dibandingkan gerak elektron. Sehingga, Persamaan 2.2 dapat disederhanakan dengan asumsi energi kinetik dari inti atom bernilai nol dan energi potensial dari interaksi tolak-menolak inti-inti atom bernilai konstan. Born-Oppenheimer (1927) menjelaskan nilai Hamiltonian (\hat{H}) dalam persamaan 2.4.

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Persamaan 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, oleh karena itu, banyak penelitian yang mengembangkan metode-metode untuk menghitung struktur elektronik dari suatu system yang memiliki berbagai ukuran dan tidak memiliki batas.

2.1.2 Metode Kimia Komputasi

Istilah kimia komputasi umumnya digunakan ketika metode matematika dikembangkan dengan baik sehingga dapat diterapkan pada komputer (Young D.C., 2001). Dengan kata lain, kimia komputasi menggunakan hasil kimia teori yang kemudian diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya. Metode komputasi molekul dapat digolongkan dalam pendekatan-pendekatan berikut: (1)Metode Mekanika Molekul, metode ini menggunakan hukum fisika klasik untuk perhitungannya. (2)Metode Mekanika Kuantum, metode ini menggunakan dasar hukum fisika kuantum untuk

perhitungannya. Pada metode mekanika kuantum, ada beberapa pendekatan berikutnya, yaitu pendekatan teori struktur elektron (Semi-empiris, ab initio) serta pendekatan teori fungsional kerapatan (DFT).

1. Metode ab-initio, menyelesaikan persamaan Schrödinger dengan pendekatan matematika. Metode ini didasarkan pada mekanika kuantum dan beberapa parameter umum seperti kecepatan cahaya, massa inti dan elektron, serta konstanta Planck. Pendekatan Hartree-Fock (HF) merupakan pendekatan pertama yang mengganti fungsi gelombang N-elektron dengan hasil anti-simetris (*determinant slater*) dari fungsi gelombang satu elektron N (untuk *fermions*) atau dengan permanen tunggal dari orbital spin N (untuk *bossons*) (Koch dan Holthausen, 2001; Kusumawati, 2015). Pendekatan HF memiliki kelemahan yaitu tidak adanya efek korelasi serta gerak spin-spin elektron berlawanan. Kemudian, dikembangkan pendekatan selanjutnya dari pendekatan HF. Pendekatan tersebut disebut metode korelasi elektron, contohnya adalah metode pertubasi Møller-Plesset tahun 1934.

2. Metode semi-empiris, mengacu pada data eksperimen untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger. Metode pertama dikenalkan oleh Pople dkk. pada tahun 1965 melalui semua elektron valensi metode semi empiris SCF-MO (*Self Consistent Field Molecular Orbital*). Tiga metode semi empiris kemudian dikembangkan dan menjadi lebih terkenal yaitu MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), AM1 (*Austin Model 1*) dan PM3 (*Parameterized Model number 3*) (Thiel, 2005). Pada satu sistem yang sama, metode semi empiris lebih tidak memerlukan perhitungan komputasi dibandingkan dengan metode ab-initio (Kusumawati, 2015).

3. DFT (*Density Funtional Theory*) atau teori fungsi kerapatan, menggunakan pendekatan matematika seperti ab-initio. DFT merupakan metode yang berdasar pada sistem fungsi massa jenis elektron (distribusi elektron). DFT sangat

membantu dalam perhitungan sistem yang besar (Kusumawati, 2015).

2.1.3 Teori Fungsional Kerapatan (*Density Functional Theory*)

Teori Fungsi Kerapatan (DFT) merupakan teori mekanika kuantum yang digunakan untuk mengamati keadaan dasar dari sistem banyak-partikel sebagai fungsi densitas elektron. Teori Fungsional Kerapatan secara konseptual dan komputasional sangat mirip dengan teori Hartree-Fock, tetapi memberikan hasil yang jauh lebih baik dan akibatnya menjadi metode yang sangat populer (Jensen F., 2007). Teori DFT didasarkan pada teorema Hohenberg dan Kohn yang mengatakan bahwa energi keadaan dasar (*ground state*) dan sifat lain dari sistem yang spesifik ditentukan oleh kerapatan elektron sistem yang bersangkutan. Terdapat dua teorema Hohenberg-Kohn, yaitu Teorema I dan Teorema II. Teorema HK-I menyatakan bahwa untuk sembarang sistem elektron yang berada dalam potensial eksternal $V_{ext}(r)$, maka potensial tersebut dapat ditentukan secara khas oleh kerapatan pada keadaan dasar $\rho(r)$, sehingga tidak mungkin terdapat dua potensial eksternal $V_{ext}(r)$ yang berbeda tetapi menghasilkan kerapatan elektron pada keadaan dasar yang sama. Dengan kata lain, kerapatan keadaan dasar secara khas mencirikan potensial luar $V_{ext}(r)$.

$$V_{ext}(r) \Leftrightarrow \rho(r) \quad (2.5)$$

Berdasarkan teorema I tersebut, jika kerapatan elektron pada keadaan dasar diketahui, maka sifat-sifat molekul akan diketahui. Karena energi dasar E_0 merupakan fungsional kerapatan, pada DFT fungsi tersebut dituliskan sebagai berikut:

$$E_0(\rho) = T(\rho) + V_{int}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.6)$$

Penentuan kerapatan elektron pada keadaan dasar menggunakan teorema HK-II. Teorema HK-II menyatakan bahwa fungsional yang memberi energi keadaan sistem, akan

memberi energi terendah jika dan hanya jika input kerapatan benar-benar merupakan kerapatan pada keadaan dasar $\rho_0(\mathbf{r})$. Secara sederhana, teorem ini mengatakan bahwa densitas elektron pada keadaan dasar sama dengan energi minimum.

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

\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 dan Holthausen, 2001).

Pada perhitungan komputasi DFT diperlukan suatu fungsi/fungsional sebagai pendekatan dari beberapa teori dalam perhitungan komputasi. B3LYP, B3PW91, BLYP, HFS, VWN, G96, P86, B96 dan B3P86 adalah beberapa fungsi yang sering digunakan dalam penelitian. B3LYP dan B3PW91 disebut juga sebagai fungsi *Hybrid* karena kedua fungsi tersebut merupakan hasil dari kombinasi perkiraan Hartree-Fock dengan pertukaran energi dan perkiraan DFT dengan pertukaran energi, semuanya dikombinasikan dalam fungsional yang meliputi korelasi elektron (Pongajow dkk, 2013). Berikut adalah persamaan dari metode *Hybrid* B3LYP:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2.8)$$

dengan a , b , dan c merupakan konstanta semiempiris dengan nilai $a = \sim 0,2$; $b = \sim 0,7$ dan $c = \sim 0,8$. E_c^{LYP} merupakan koreksi gradient untuk korelasi Lee-Yang-Parr 1988. Fungsional B3PW91 menunjukkan penggunaan dari tiga-parameter, dan juga pertukaran GGA (*Generalized Gradient Approximation*) dan fungsi korelasi B dan PW91, dengan persamaan berikut :

$$E_{xc}^{B3PW91} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{PW91} \quad (2.9)$$

dimana nilai a , b , dan c masing-masing adalah 0,20; 0,72, dan 0,81. E_x^{exact} adalah energi pertukaran yang pasti, E_x^{B88} koreksi gradien Becke 1988 untuk pertukaran dan E_c^{PW91}

adalah koreksi gradien untuk korelasi Perdew dan Wang 1991(Becke, 1993).

2.1.4 Basis Set

Basis set merupakan suatu fungsi yang menggambarkan bentuk kerapatan elektron di dekat nukleus. Orbital molekuler dan fungsi gelombang didapatkan dari kombinasi linear fungsi dasar dan angular. Secara umum fungsi basis dibagi menjadi dua tipe berdasarkan perhitungan struktur elektroniknya, yaitu orbital tipe Slater (STO) dan orbital tipe Gaussian (GTO). Basis set memberikan fungsi dasar untuk setiap atom dalam suatu molekul untuk memperkirakan orbitalnya. Beberapa jenis basis set berbeda dalam keakurasiannya. Basis pertama kali dikenalkan oleh Slater (1930) yang dikenal sebagai fungsi basis tipe orbital Slater (STO) untuk menghitung konstanta muatan inti pada atom. Perhitungan STO merupakan solusi eksak dari persamaan gelombang Schrodinger sehingga memberikan hasil yang akurat namun memiliki kelemahan karena perhitungan untuk *integral overlap* sulit dilakukan. Umumnya, dalam perhitungan *ab initio* fungsi Gaussian lebih sering digunakan daripada fungsi Slater, walaupun disebutkan fungsi Gaussian mempunyai masalah representasi perilaku elektron yang dekat dengan inti dan memerlukan lebih banyak fungsi Gaussian untuk memperoleh akurasi yang lebih tinggi (Leach, 1996). Beberapa jenis basis set berbeda dalam keakurasiannya:

- a. *Minimal basis set*: mengandung jumlah minimum fungsi dasar yang dibutuhkan oleh setiap atom. Contohnya, basis set STO-3G (STO = *Slater type orbital*, 3G = 3 fungsi Gaussian) yang memperkirakan orbital *Slater* dengan fungsi Gaussian.
- b. *Split valence basis set*: memiliki dua atau lebih fungsi dasar untuk setiap valensi orbital. Contohnya basis set 3-21G. Arti dari angka 3 dalam notasi 3-21G adalah orbital

1s merupakan kombinasi linear dari 3 fungsi Gaussian. Angka selanjutnya yaitu 2 dan 1 sebelum huruf G berarti kulit valensi orbital 2s dan 2p terpecah menjadi 2 bagian: bagian dalam kombinasi linear dari 2 fungsi Gaussian dan bagian luar terdiri dari 1 fungsi Gaussian.

- c. Basis set terpolarisasi (*polarized basis set*): pada basis set ini fungsi momentum angular ditambahkan kedalam fungsi yang menggambarkan orbital atom. Basis set terpolarisasi menambahkan fungsi d kedalam atom karbon dan beberapa menambahkan fungsi p kedalam atom hidrogen. Contoh untuk basis set terpolarisasi adalah basis set 6-31G(d) atau 6-31G* dan 6-31G(d,p) atau 6-31G**. Notasi * atau ** digunakan untuk menunjukkan bahwa fungsi momentum angular ditambahkan.
- d. Fungsi terdifusi (*diffused function*): basis set dengan penambahan fungsi difusi merupakan versi besar dari *split valence basis set* jenis s dan jenis p. Orbital difusi menempati ruang yang lebih luas. Basis set dengan fungsi difusi penting untuk sistem dimana elektron jauh dari intinya. Modifikasi basis set ini dilambangkan dengan penambahan "+". Contoh basis set difusi adalah basis set 6-311+G (d,p).

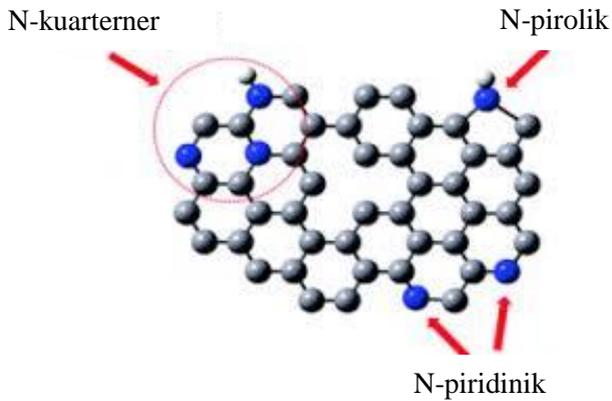
2.2 Grafena/graphene

Grafena adalah suatu monolayer datar dari atom-atom karbon dengan hibridisasi sp^2 yang tersusun dalam kisi heksagonal dengan jarak antar atom karbon 0.142 nm. Grafena merupakan allotrop karbon yang menjadi struktur dasar dari material berbasis karbon seperti grafit, *carbon nanotube* dan *fullerene* (Arum Sri, 2018). Penemuan grafena secara eksperimental terjadi pada tahun 2004 oleh Novoselov dkk yang menggunakan *scotch tape* untuk proses fabrikasi (Berutu W.V.A., 2016). Setelahnya, banyak penelitian

dilakukan baik untuk memodelkan berbagai sifat dari grafena maupun untuk membuat dan memanfaatkannya.

Umumnya, ada dua cara secara kimia untuk mendoping graphene, yaitu: (1) adsorpsi gas, logam, atau molekul organik ke permukaan graphene dan (2) doping substitusi, yang memperkenalkan heteroatom, seperti atom nitrogen dan atom boron, ke dalam kisi karbon grafena (Wang dkk., 2012). Pengenalan heteroatom ini dapat merubah jaringan elektron pada kisi karbon, yang terkonjugasi secara homogen. Jaringan ini mengatur sifat permukaan dengan menyesuaikan distribusi muatan dan kultur pemintalan dari domain yang didoping (Kong dkk, 2014). Diantara banyak dopan, nitrogen dianggap sebagai elemen yang sangat baik untuk doping karena ukuran atomnya yang tidak jauh berbeda dengan karbon (jari-jari atom nitrogen 0.70 Å, sedangkan karbon 0.77 Å), serta memiliki sifat elektronegativitas yang lebih tinggi ($\chi_N=3.04$, $\chi_C=2.55$), membuatnya mudah untuk dimasukkan ke dalam jaringan karbon melalui doping substitusi. Grafena yang didoping dengan nitrogen umumnya memiliki tiga konfigurasi dalam kisi karbon (Gambar 2.1), (1) N-kuarterner atau N-grafitik, yaitu atom N menggantikan atom C dalam cincin heksagonal, (2) N-piridinik, atom N yang berikatan dengan dua atom C di ujung atau cacat pada graphene dan berkontribusi satu elektron p pada sistem π , (3) N-pirolik, Atom N berkontribusi dua elektron p pada sistem π . Dari ketiga konfigurasi tersebut, N-kuarterner dan N-piridinik memiliki hibridisasi sp^2 , sedangkan hibridisasi N-pirolik adalah sp^3 .

Usachov dkk (2010) mensintesis grafena dengan doping nitrogen (N-grafena) dari s-triazine, diketahui bahwa sebanyak 80% nitrogen yang mendoping grafena semua dalam posisi N-kuarterner. Hal ini menunjukkan bahwa grafena N-kuarterner merupakan konfigurasi yang paling stabil diantara tiga konfigurasi lainnya.



Gambar 2.1 Tiga konfigurasi umum doping nitrogen pada grafena.

Zhibin dkk (2018) meneliti adsorpsi N-grafena secara komputasi terhadap SO_2 . Tipe-tipe interaksi antara SO_2 dengan N-grafena terungkap bahwa doping atom nitrogen meningkatkan adsorpsi SO_2 dengan meningkatkan gaya van der Waals serta gaya elektrostatisnya, seperti interaksi dipol-dipol dan ikatan hidrogen. Tabel 2.1 (Zhibin dkk, 2018) memperlihatkan bahwa pada grafena N-kuarterner, interaksi yang dominan terjadi adalah interaksi dengan gaya van der Waals, sedangkan pada grafena N-piridirik serta N-pirolirik, interaksi elektrostatis lebih dominan.

Tabel 2.1 Energi Hasil Dekomposisi Fisisorpsi SO_2 pada Permukaan Karbon dengan Variasi Doping Nitrogen

N-Grafena	ΔE_{el}	ΔE_{vdW}
N-kuarterner	-21,90	-54,25
N-piridirik	-94,12	-32,05
N-pirolirik	-28,49	-13,97

2.3 Zat Warna

Zat warna (alami maupun sintetik) umumnya adalah senyawa kimia yang dapat mengikat dirinya pada suatu permukaan untuk memberikan warna (Yagub dkk, 2014).

Istilah zat warna mengacu pada senyawa kimia, biasanya organik, yang didesain untuk diserap, direaksikan, atau disimpan dalam substrat untuk memberikan warna pada substrat tersebut. Berdasarkan aplikasinya pada substrat, zat warna diklasifikasikan sebagai berikut : *acid dyes*, *basic dyes*, *direct dyes*, *mordant dyes*, *reactive dyes*, *disperse dyes*, *solvent dyes*, *sulfur dyes*, *fluorescent brighteners*, *vat dyes*, dan *azoic components and compositions*.

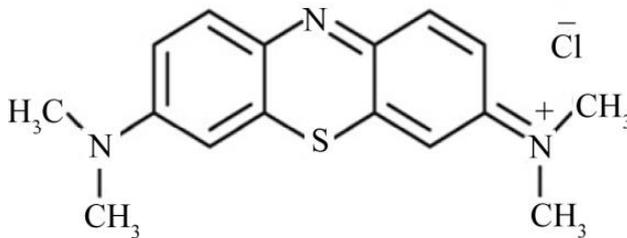
- a. *Acid dyes* : Pewarna asam adalah pewarna anionik yang larut dalam air yang mengandung satu atau lebih gugus/substituen sulfonat dan gugus asam lainnya (Raval dkk., 2017).
- b. *Basic dyes* : Pewarna basa merupakan pewarna yang larut dalam air dan memiliki gugus fungsi yang bersifat kationik seperti $-NR^{3+}$ atau $=NR^{2+}$.
- c. *Direct dyes* : Pewarna ini tidak memerlukan modifikasi apapun untuk berikatan dengan suatu serat sehingga disebut pewarna langsung. Meski pewarna ini merupakan pewarna anionik, mereka tidak dapat digolongkan dalam pewarna asam karena gugus asam bukan sarana pengikatan serat (Raval dkk., 2017).
- d. *Mordant dyes* : Pewarna ini bertindak sebagai agen pengikat untuk meningkatkan daya tahan luntur pada beberapa pewarna asam, karena pewarna ini memiliki kemampuan untuk membentuk kompleks yang tidak larut dengan ion logam.
- e. *Reactive dyes* : Pewarna ini merupakan pewarna yang paling permanen diantara semua jenis pewarna. Tidak seperti pewarna lain, pewarna ini bereaksi dengan serat selulosa atau serat protein dan serat poliamida.
- f. *Disperse dyes* : Pewarna ini memiliki kelarutan yang sangat rendah dalam air. Strukturnya kecil, planar, dan non-ionik dengan gugus fungsi polar yang melekat, seperti $-NO_2$ dan $-CN$. Pewarna ini umumnya digunakan untuk pewarnaan poliester karena mereka dapat

berinteraksi dengan rantai poliester dengan membentuk partikel terdispersi.

- g. *Solvent dyes* : Pewarna ini tidak larut dalam air, namun larut dalam alkohol, hidrokarbon terklorinasi, dan amonia. Umumnya dipakai untuk mewarnai plastik, serat sintetik, minyak, dan wax.

2.3.1 Metilen Biru

Metilen biru (MB) atau *basic blue-9* adalah zat warna kationik monovalen dengan rumus $C_{16}H_{18}N_3SCl$ serta berat molekul 319,85 g/mol (Elmorsi. 2011). Metilen biru dapat diaplikasikan dalam berbagai guna seperti pewarnaan kapas, kertas, rambut, serta pelapis untuk stok kertas (Wu dkk, 2009) Metilen biru juga sering digunakan sebagai senyawa model untuk penghilangan kontaminan zat warna dan kontaminan organik dari larutan. Hal ini dikarenakan adsorpsi metilen biru yang kuat pada padatan. Gambar 2.2 menunjukkan Struktur metilen biru.



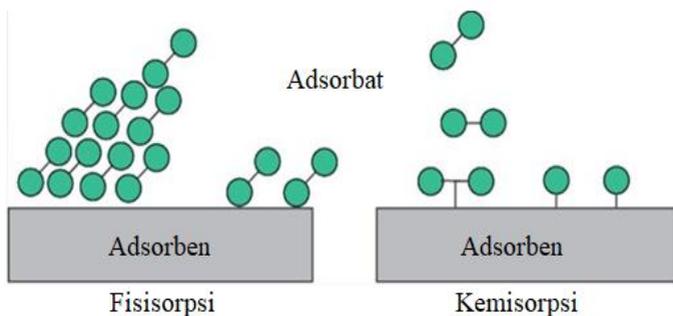
Gambar 2.2 Struktur Molekul Metilen Biru.

2.4 Adsorpsi

Adsorpsi adalah fenomena dimana konsentrasi lokal suatu zat pada permukaan benda padat atau cair menjadi lebih besar daripada konsentrasi di seluruh curah. Sebaliknya, absorpsi berhubungan dengan penetrasi seragam dan penyebaran satu item ke item lainnya (Patterson, 2009). Secara sederhana, adsorpsi adalah suatu kondisi suatu zat menempel pada

permukaan benda padat maupun cair dan absorpsi adalah kondisi zat tersebut menyerap pada permukaan. Mekanisme proses adsorpsi memerlukan dua komponen, yaitu adsorbat dan adsorben. Adsorbat merupakan zat yang menempel atau berkonsentrasi pada suatu permukaan, sedangkan adsorben merupakan suatu zat dimana proses adsorpsi terjadi (Gawande S.M, 2017).

Terdapat dua tipe adsorpsi yaitu *physisorption*, dan *chemisorption* (Gambar 2.3). *Physisorption* atau adsorpsi secara fisikal melibatkan penggunaan gaya Van der Waals yang lemah dengan cara mana molekul gas dapat diadsorpsi pada permukaan yang padat. Gaya Van der Waals yang menarik molekul gas ke permukaan padat adalah gaya yang sama dengan yang gaya yang menahan molekul-molekul gas ketika berada dalam keadaan cair. Telah diketahui bahwa gas yang mudah untuk dicairkan mudah pula untuk diadsorpsi. Tipe kedua, yaitu *chemisorption* adalah adsorpsi yang melibatkan adanya gaya tarik-menarik kimiawi antara permukaan adsorben dengan gas disekitarnya atau molekul terlarut dalam cairan di sekitarnya.



Gambar 2.3 Fisisorpsi dan Kemisorpsi

Faktor-faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi yaitu (1) jenis adsorben, (2) jenis adsorbat, (3) konsentrasi, (4) luas permukaan, serta (5) tekanan. Jenis-jenis adsorben ada adsorben basa, polar, dan non polar. Adsorben yang bersifat

basa dapat mengadsorpsi adsorbat yang bersifat asam dengan kuat, adsorben polar memiliki daya adsorpsi yang besar terhadap asam karboksilat, alkohol, alumina, keton dan aldehid. Sedangkan, adsorben non polar mempunyai daya adsorpsi yang besar terhadap amin dan senyawa yang bersifat basa. Jenis adsorbat juga mempengaruhi adsorpsi, karena jika zat yang diadsorpsi berupa elektrolit maka adsorpsi akan berjalan lebih cepat dan hasil adsorpsi lebih banyak jika dibandingkan dengan larutan non elektrolit. Hal ini disebabkan karena larutan elektrolit dapat terionisasi sehingga dalam larutan terdapat ion-ion dengan muatan berlawanan yang mengakibatkan gaya tarik-menarik Van der Waals semakin besar. Konsentrasi dari masing-masing adsorben dan adsorbat juga mempengaruhi daya adsorpsi. Ketika konsentrasi adsorbat semakin besar, maka jumlah yang teradsorpsi semakin besar pula. Hal yang sama juga terjadi pada faktor luas permukaan, semakin besar luas permukaan dari adsorben, maka adsorpsi semakin mudah terjadi karena kemungkinan adsorbat akan menempel pun menjadi lebih besar. Tekanan mempengaruhi proses adsorpsi karena ketika tekanan diperbesar, molekul-molekul adsorbat akan lebih cepat teradsorpsi, akibatnya jumlah adsorbat yang terserap bertambah banyak.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat

3.1.1 Perangkat Keras

Pada penelitian ini digunakan perangkat keras berupa 4 unit komputer untuk perhitungan komputasi. Komputer yang digunakan berbasis linux dengan cluster 8 core dengan memori 32 GB serta ditunjang UPS sebagai energi cadangan sementara setiap unitnya.

3.1.2 Perangkat Lunak

Perangkat lunak yang digunakan pada penelitian ini adalah Gaussian16, ChemSketch, Avogadro, Metapad, Winscp, Putty, serta GaussSum. Gaussian16 merupakan perangkat lunak yang terlisensi dengan lisensi ITS. Sedangkan, perangkat lunak lainnya merupakan perangkat lunak gratis (*freesoftware*). Penggambaran struktur molekul dua dimensi dilakukan menggunakan ChemSketch, sedangkan untuk struktur tiga dimensi digunakan Avogadro. Selain menghasilkan struktur tiga dimensi, Avogadro juga menghasilkan koordinat molekul yang akan diinput di metapad dari struktur tiga dimensi tersebut. Putty dan Winscp digunakan untuk memindahkan data dari komputer pribadi ke komputer perhitungan.

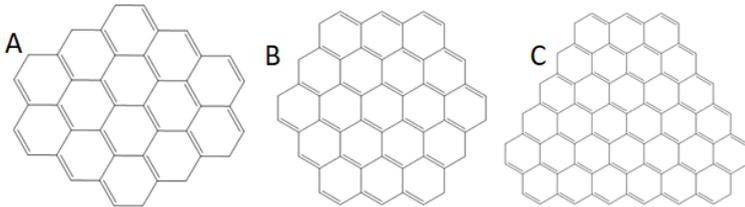
3.2 Mekanisme Proses Komputasi

Perhitungan DFT secara garis besar dilakukan sesuai skema kerja pada lampiran.

3.2.1 Validasi Struktur Grafena

Validasi struktur grafena dilakukan dengan menggambarkan tiga struktur grafena dengan variasi jumlah cincin. Variasi penggambaran dilakukan untuk menghasilkan molekul grafena dengan sifat yang mendekati grafena murni

pada umumnya, yaitu memiliki nilai *band gap* nol. Variasi yang dilakukan adalah dengan perbedaan jumlah cincin struktur benzene pada grafena, yaitu sebanyak 14, 19, dan 31.



Gambar 3.1 Variasi Struktur Grafena untuk Validasi

3.2.2 Pembuatan Model Struktur dan Input File

Pada penelitian ini diperlukan penggambaran tiga dimensi dari senyawa target. Senyawa target ini adalah graphene beserta turunannya, yaitu *Graphene N-kuarternar*, *Graphene N-piridinik*, serta *Graphene N-pirolik* yang merupakan hasil dari doping nitrogen terhadap grafena sebagai adsorben, serta zat warna *Methylen Blue* sebagai adsorbat. Penggambaran dilakukan dengan langkah sebagai berikut : (1). Penggambaran molekul dua dimensi menggunakan ChemSketch yang diexport dalam format MDL Molfile, (2). Hasil penggambaran ChemSketch kemudian diinput dalam Avogadro untuk didapatkan struktur tiga dimensi serta koordinat kartesian dari senyawa target, (3). Koordinat disalin ke dalam metapad dengan menambahkan perintah Gaussian agar dapat diproses oleh komputer perhitungan. File metapad disimpan dengan format namafile_opt.g16, (4). File dengan format *.g16 dipindahkan dari komputer pribadi ke komputer perhitungan menggunakan winscp.

3.2.3 Optimasi Geometri

Optimasi geometri dilakukan menggunakan *software* Gaussian16 pada komputer perhitungan. File dengan format

*.g16 yang berisi koordinat cartesian dari molekul target diinput ke dalam putty dan dilakukan optimasi geometri dengan metode teori fungsional kerapatan atau DFT (*Density Functional Theory*), dengan *basis set* 6-31G* dan fungsi korelasi B3LYP. Optimasi dilakukan untuk memastikan senyawa target yang akan dihitung berada dalam keadaan energi terendah.

Perhitungan frekuensi dilakukan dengan *basis set* 6-31G* dan fungsi korelasi B3LYP untuk mengonfirmasi keadaan dasar molekul. Hasil optimasi geometri yang didapatkan dari perhitungan diolah kembali dalam Avogadro sehingga didapatkan kordinat kartesian senyawa yang sudah optimal, kordinat kartesian tersebut kemudian disalin ke dalam metapad dengan perintah perhitungan frekuensi. Metapad yang sudah selesai disimpan dalam format file namafile_freq.g16. hasil metapad tersebut diinput ke dalam putty.

3.2.4 Visualisasi Tiga Dimensi

Hasil perhitungan frekuensi dari kelima senyawa target berupa *output* file dengan format *.log yang berisi informasi optimasi geometri, serta file bernama “Test.FChk” yang berisi informasi keadaan transisi elektron HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molcullar Orbital*) dari masing-masing senyawa target. *File* *.log dan *file* “Test.FChk“ dapat divisualisasikan dengan *software* Avogadro. Hasil visualisasi tersebut berupa struktur tiga dimensi dari masing-masing senyawa target. Berbeda dengan *file* *.log, “Test.FChk” berisi visualisasi HOMO-LUMO beserta energinya. Penentuan besar celah energi dari senyawa target dilakukan menggunakan perangkat lunak Gausssum sehingga diperoleh diagram DOS.

3.3 Analisa Interaksi Metilen Biru dengan Grafena

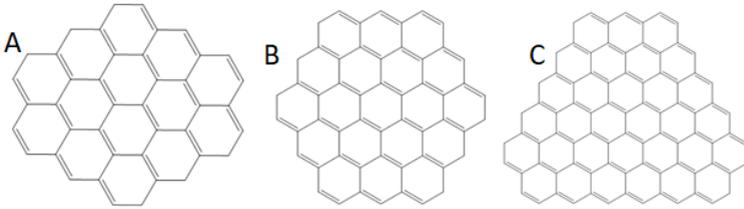
Energi adsorpsi (E_{ads}) dari masing-masing grafena terhadap metilen biru dihitung menggunakan persamaan (3.1) dimana $E_{grafena}$ dan E_{MB} adalah energi Grafena dan Metilen Biru secara berurutan, dan E_{gab} merupakan energi pada gabungan grafena dan metilen biru.

$$E_{ads} = E_{gab} - (E_{graphene} + E_{MB}) \quad (3.1)$$

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

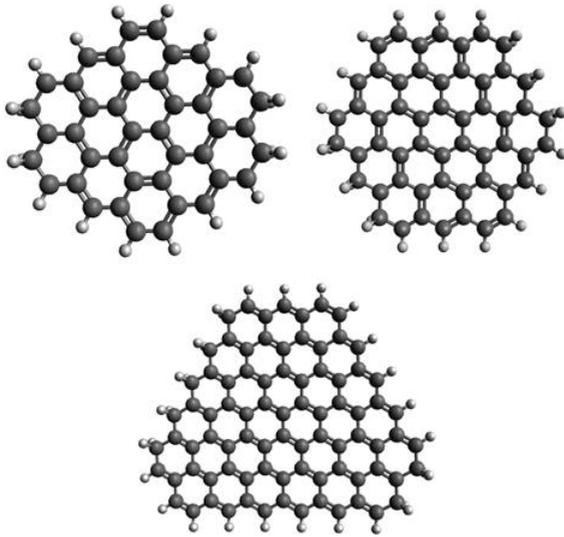
4.1 Validasi Struktur Grafena

Penggambaran tiga macam grafena telah dilakukan. Variasi penggambaran dilakukan untuk menghasilkan molekul grafena dengan sifat yang mendekati grafena murni, yaitu memiliki nilai *bandgap* (celah pita) nol. Oleh karena itu, variasi penggambaran grafena dilakukan. Variasi yang dilakukan adalah dengan perbedaan jumlah struktur benzena pada grafena, yaitu sebanyak 14, 19, dan 31 (Gambar 4.1).

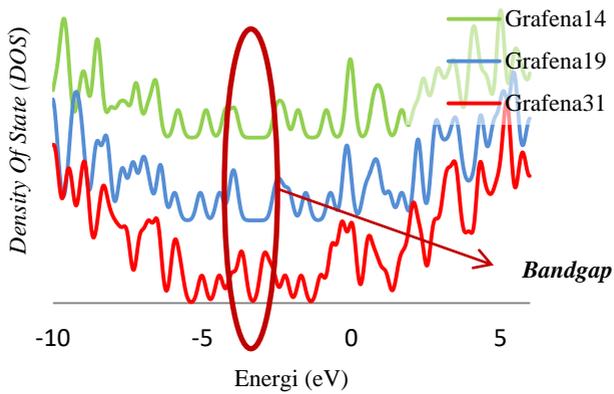


Gambar 4.1 Variasi Struktur Grafena untuk Validasi; (a)Grafena14, (b)Grafena19, (c)Grafena31.

Kemudian pada masing-masing gambar grafena dilakukan optimasi geometri serta perhitungan frekuensi dari ketiga grafena tersebut agar didapatkan data frekuensi masing-masing grafena. Data tersebut kemudian divisualisasikan dalam spektrum DOS (*Density Of State*) pada Gambar 4.3 menggunakan *software* GaussSum. Visualisasi tiga dimensi hasil perhitungan optimasi dan frekuensi masing-masing grafena dapat dilihat pada Gambar 4.2. Didapatkan bahwa yang memiliki nilai *bandgap* mendekati nol adalah grafena dengan struktur benzen berjumlah 31 dengan nilai 0,65 eV. Hal ini didukung oleh Karki D. B. dan Adhikari N. P. (2014) yang menyatakan bahwa semakin luas penggambaran grafena, semakin mungkin grafena tersebut memiliki *band gap* bernilai nol. Karenanya, penggambaran berikutnya yaitu grafena yang terdoping nitrogen mengacu pada grafena31.



Gambar 4.2 Visualisasi Struktur 3D Variasi Grafena Hasil Optimasi Geometri (a)Grafena14, (b)Grafena19, (c)Grafena31.

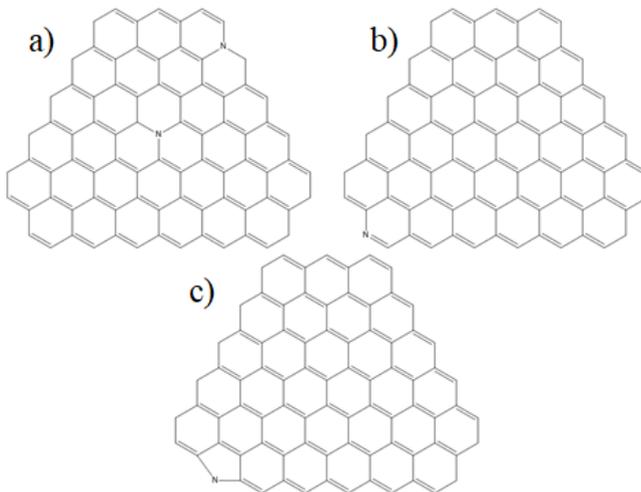


Gambar 4.3 Spektrum DOS (*Density Of State*) dari Grafena14, Grafena19, dan Grafena31.

4.2 Pembuatan Model Struktur

4.2.1 Grafena Terdoping Nitrogen (N-Grafena)

Terdapat tiga konfigurasi umum dari grafena yang terdoping oleh nitrogen (N), yaitu N-kuarterner, N-piridinik, dan N-pirolik (Gambar 4.4). N-kuarterner merupakan atom N yang menggantikan atom C dalam cincin heksagonal. N-piridinik dan N-pirolik mengacu pada atom N yang berikatan dengan dua atom C di ujung atau cacat pada grafena dan berkontribusi satu dan dua elektron p pada sistem π masing-masing (Kaur M. dkk, 2018). Dari ketiga konfigurasi tersebut, N-kuarterner dan N-piridinik memiliki hibridisasi sp^2 , sedangkan hibridisasi N-pirolik adalah sp^3 .

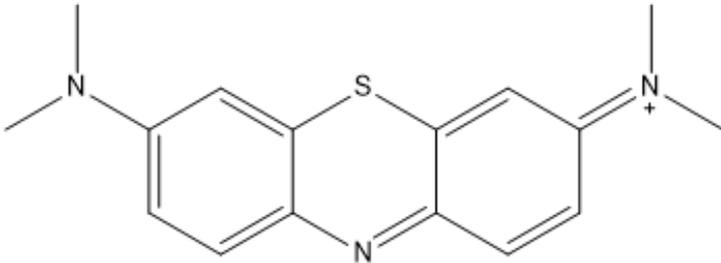


Gambar 4.4 Struktur Tiga konfigurasi N-Grafena; (a)Grafena N-kuarterner, (b)Grafena N-piridinik, (c)Grafena N-pirolik.

4.2.2 Metilen Biru

Penggambaran metilen biru dilakukan tanpa adanya atom klorida (Gambar 4.5). Hal ini dilakukan karena pada fasa larutannya, zat warna metilen biru mengalami ionisasi sehingga ion klorida terpisah dari struktur utama. Greathouse

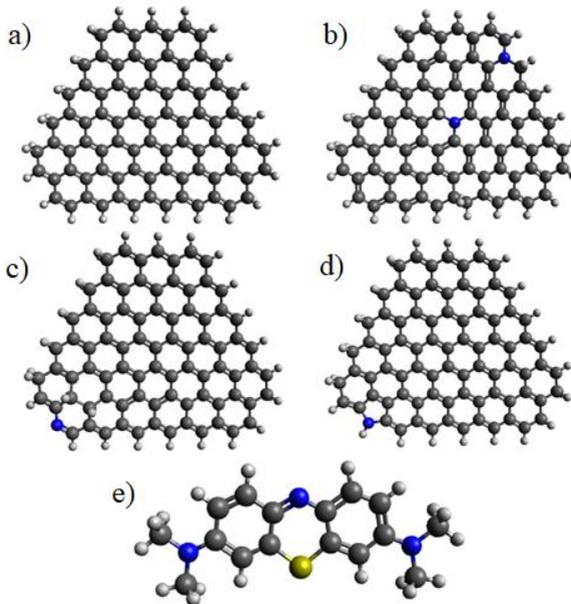
dkk (2015) meneliti adsorpsi zat warna metilen biru pada kaolin secara komputasi, didapatkan informasi bahwa adsorpsi ion metilen biru dan ion klorida secara terpisah menghasilkan energi yang jauh lebih rendah dibandingkan adsorpsi metilen biru dalam keadaan netral. Oleh karena itu, penelitian ini difokuskan untuk menghitung adsorpsi metilen biru dalam fasa ioniknya pada grafena.



Gambar 4.5 Struktur Molekul Metilen Biru.

4.3 Optimasi Geometri

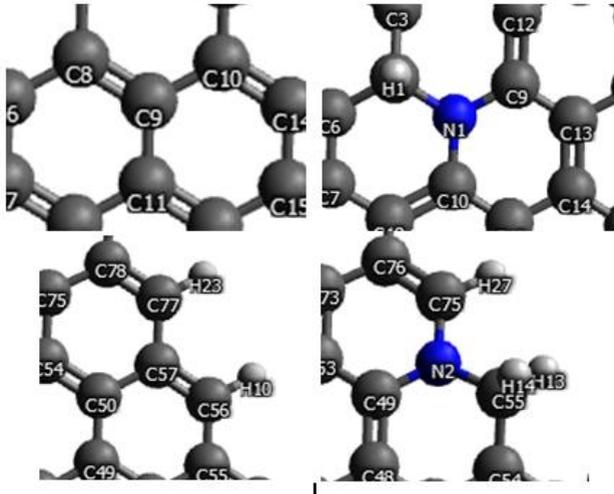
Proses optimasi geometri merupakan tahap awal dari perhitungan komputasi. Fungsi dari optimasi geometri yaitu untuk mendapatkan molekul yang paling stabil, keadaan molekul dikatakan stabil ketika molekul tersebut mempunyai energi ditingkat terendah (Floudas & Pardalos., 2000). Proses Optimasi dilakukan dengan fungsi korelasi B3LYP, dan basis set 6-31G*. Visualisasi hasil optimasi geometri masing-masing grafena ditunjukkan pada Gambar 4.6 dengan atom karbon, nitrogen, sulfur, serta hidrogen direpresentasikan dalam warna abu-abu, biru, kuning dan putih secara berurutan. Dari hasil optimasi geometri molekul-molekul tersebut, didapatkan data jarak ikatan, muatan, serta HOMO-LUMO pada masing-masing molekul.



Gambar 4.6 Visualisasi Struktur 3D (a)Grafena, (b)Grafena N-kuarterner, (c)Grafena N-piridinik, (d)Grafena N-pirolik Hasil Optimasi Geometri.

4.3.1 N-Grafena

Terdapat dua atom nitrogen yang menggantikan atom karbon grafena pada grafena N-kuarterner, N1 menggantikan C9, dan N2 menggantikan C57 (Gambar 4.7). Dari kedua substitusi tersebut, dilihat perubahan panjang ikatan yang terjadi. Data perbandingan panjang ikatan grafena murni dan grafena N-kuarterner dapat dilihat pada Tabel 4.1. Dari data tersebut, dapat dilihat bahwa panjang ikatan menjadi lebih kecil ketika atom C disubstitusi dengan atom N. Namun, hal yang berbeda terlihat pada ikatan C9-C8 terhadap N1-C8, dan ikatan C57-C56 terhadap N2-C55. Kedua ikatan tersebut melebar ketika atom karbon disubstitusi oleh nitrogen. Hal ini kemungkinan disebabkan karena pada grafena murni, C9-C8 dan C57-C56 berikatan rangkap. Sedangkan, pada grafena N-kuarterner, ikatan N1-C8 dan N2-C55 berikatan tunggal.



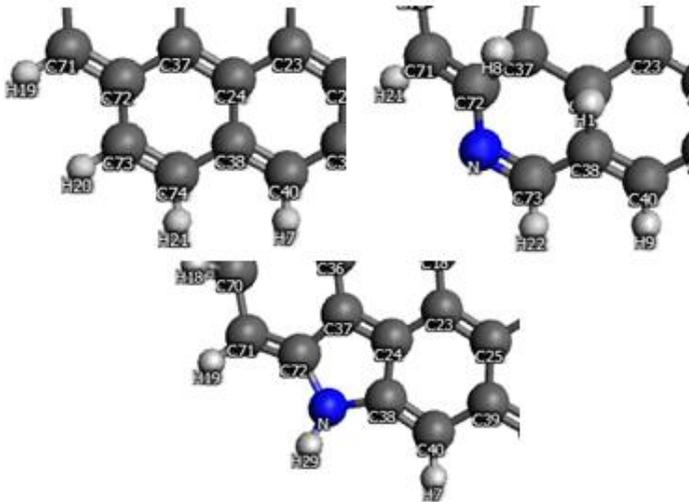
Gambar 4.7 Posisi Substitusi Nitrogen Pada Grafena N-kuarterner.

Tabel 4.1 Data Panjang Ikatan di Sekitar Atom C pada Grafena Murni dan Atom N pada Grafena N-kuarterner pada Posisi Substitusinya.

Grafena			Grafena N-kuarterner		
Ikatan	Panjang Ikatan (Å)	Ikatan	Ikatan	Panjang Ikatan (Å)	Ikatan
C9-C8	1,402		N1-C8	1,494	
C9-C10	1,439		N1-C9	1,401	
C9-C11	1,439		N1-C10	1,404	
C57- C50	1,452		N2-C49	1,396	
C57-C56	1,371		N2-C55	1,464	
C57-C77	1,446		N2-C75	1,382	

Nitrogen pada grafena N-pirolidik dan N-piridinik mensubstitusi atom karbon yang berada di pojok kiri bawah. Nitrogen menggantikan C73 pada grafena N-piridinik, sedangkan pada grafena N-pirolidik, nitrogen menggantikan dua atom karbon yaitu C73 dan C74. Gambar 4.8 memperlihatkan posisi substitusi atom N pada grafena murni. Data perbandingan panjang ikatan grafena murni terhadap grafena N-piridinik serta grafena N-pirolidik dapat dilihat pada

Tabel 4.2. Dari kedua tabel tersebut, dapat dilihat panjang ikatan mengecil ketika atom karbon disubstitusi dengan atom nitrogen.



Gambar 4.8 Posisi Substitusi Nitrogen Pada Grafena N-piridinik dan N-pirolik.

Tabel 4.2 Data Panjang Ikatan di Sekitar Atom C pada Grafena Murni dan Atom N pada Grafena N-piridinik dan N-pirolik pada Posisi Substitusinya.

Grafena		Grafena N-Piridinik	
Ikatan	Panjang ikatan (Å)	Ikatan	Panjang ikatan (Å)
C73-C72	1,453	N-72	1,397
C73-C74	1,350	N-73	1,292
Grafena		Grafena N-Pirolik	
Ikatan	Panjang ikatan (Å)	Ikatan	Panjang ikatan (Å)
C73-C72	1,453	N-72	1,426
C74-C38	1,448	N-38	1,419

Hasil *output* file *log* dari optimasi geometri, diperoleh data muatan per-atom dari grafena tanpa doping serta grafena yang telah didoping. Dibandingkan dengan grafena murni, muatan pada masing-masing atom grafena yang telah

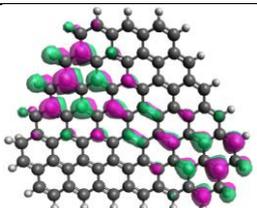
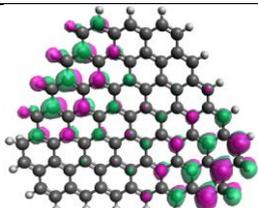
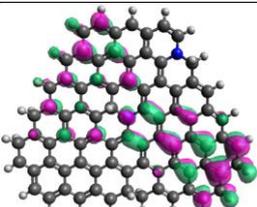
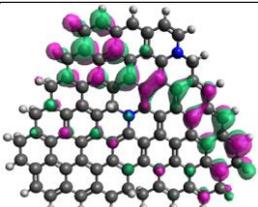
didoping menunjukkan adanya perbedaan. Muatan pada atom N-kuarternier bersifat lebih negatif dibandingkan dengan atom C yang di substitusi oleh N-kuarternier tersebut (muatan C = 0,209 dan 0,022 au, muatan N = -0,589 dan -0,786 au). Muatan-muatan atom C yang berikatan dengan nitrogen pun menjadi lebih positif dibandingkan pada graphene murni. Hal ini dikarenakan sifat elektronegatifitas nitrogen yang lebih tinggi dari karbon. Berkenaan dengan atom N pada graphene N-piridinik, atom N memperlihatkan muatan yang juga lebih negatif dibandingkan grafena murni (muatan C = -0,073 au, muatan N = -0,467 au). Sama halnya dengan N-piridinik, atom N pada grafena N-pirolik bermuatan lebih negatif dibandingkan atom C pada grafena murni (muatan C = -0,012 au, muatan N = -0,592 au). Data muatan peratom masing-masing grafena terlampir.

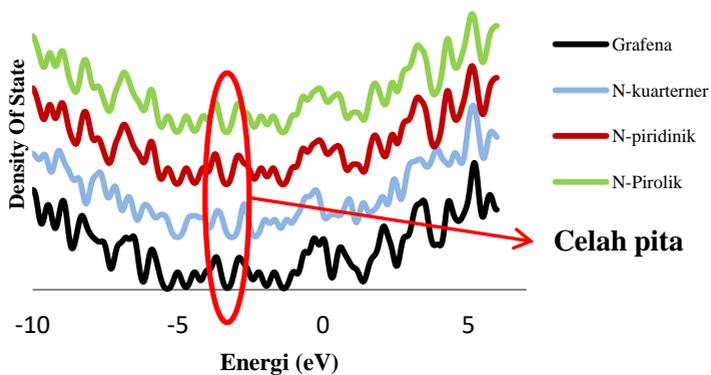
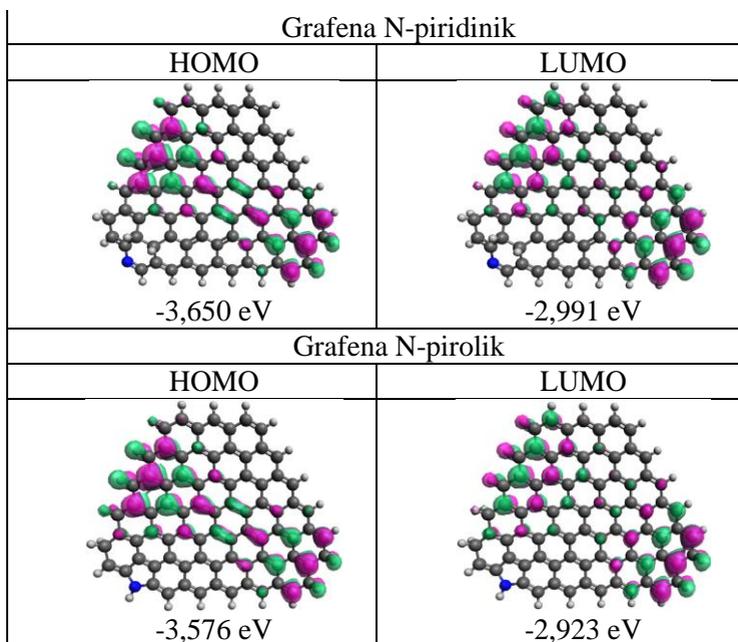
Pendopingan nitrogen pada grafena juga mempengaruhi energi dari senyawa grafena. Energi molekul grafena dapat dilihat pada *file* *.log hasil optimasi. Energi yang tertera pada *file* log masih dalam satuan Hartree, untuk dikonversi menjadi kkal/mol maka energi tersebut dikalikan dengan faktor konversi sebesar 627,51. Secara berurutan, energi grafena murni, N-kuarternier, N-piridinik, dan N-pirolik sebesar -1996206,482, -2018547,953, -2006993,787, -1982342,018 kkal/mol. Dari data energi tersebut diketahui grafena yang paling stabil dari tiga konfigurasi grafena terdoping N merupakan grafena N-kuarternier, bahkan lebih stabil dibandingkan grafena murni.

Analisa orbital molekul (HOMO-LUMO) dilakukan untuk lebih memahami kestabilan kimia dari masing-masing grafena. Pendopingan atom nitrogen pada grafena akan berpengaruh pada kestabilan grafena tersebut. Hal ini dapat dilihat dari meningkatnya nilai *bandgap* pada masing-masing grafena. Semakin besar nilai *bandgap*, semakin stabil molekul grafena. Visualisasi HOMO-LUMO grafena serta N-grafena (Tabel 4.3) dilakukan menggunakan Avogadro. Dari data

pada Tabel 4.3, dapat dilihat adanya peningkatan nilai *bandgap* pada grafena yang terdoping dibandingkan grafena murni. Nilai *bandgap* masing-masing grafena jika diurutkan dari yang paling kecil adalah 0,651 eV untuk grafena murni, 0,653 eV untuk grafena N-pirolidik, 0,659 eV untuk grafena N-piridinik, serta 0,786 eV untuk grafena N-kuarterner. Perbandingan spektrum DOS masing-masing grafena dapat dilihat pada Gambar 4.9. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Usachov (2011) bahwa grafena N-kuarterner merupakan N-grafena yang paling stabil diantara tiga konfigurasi N-grafena. Hal ini juga didukung oleh hasil penelitian Seenithurai dkk pada tahun 2013, yang hasil penelitiannya menginformasikan bahwa grafena yang terdoping dua atom nitrogen lebih stabil dibandingkan grafena yang terdoping satu atom nitrogen.

Tabel 4.3 Visualisasi HOMO-LUMO Grafena Murni dan N-Grafena.

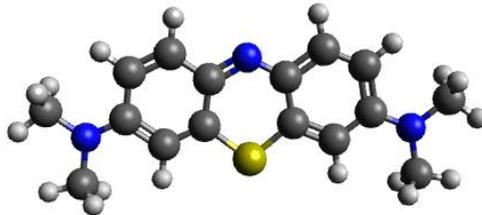
Graphene	
HOMO	LUMO
 <p>-3,615 eV</p>	 <p>-2,964 eV</p>
Grafena N-kuarterner	
HOMO	LUMO
 <p>-3,519 eV</p>	 <p>-2,733 eV</p>



Gambar 4.9 Spektrum DOS Grafena, Grafena N-kuarternier, Grafena N-piridinik, Grafena N-pirolidik.

4.3.2 Metilen Biru

Gambar 4.10 merupakan struktur tiga dimensi dari zat warna metilen biru hasil optimasi geometri. Selain struktur tiga dimensi dari metilen biru, optimasi geometri juga menghasilkan informasi seperti energi, serta sifat elektronik yang dimiliki metilen biru. Energi molekul metilen biru yang terhitung sebesar $-742204,262$ kkal/mol. Jarak ikatan antar atom disajikan pada Tabel 4.4.

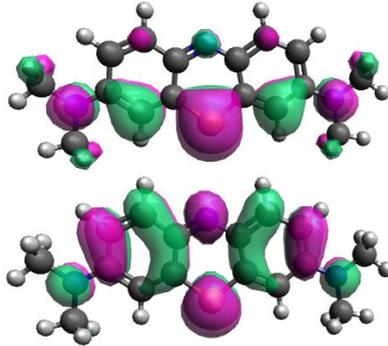


Gambar 4.10 Struktur 3D Metilen Biru Hasil Optimasi Geometri.

Tabel 4.4 Jarak Ikatan Antar Atom pada Zat Warna Metilen Biru.

Atom	Jarak Ikatan (Å)
S – C(Aromatik)	1,752
N(Aromatik) – C(Aromatik)	1,335
N(Amina) – C(Aromatik)	1,354
N(Amina) – C(metilen)	1,466

Representasi visual dari HOMO dan LUMO pada metilen biru ditunjukkan pada Gambar 4.11 dengan daerah berwarna hijau dan ungu mewakili kerapatan elektron dari metilen biru. Dari representasi visual HOMO dan LUMO tersebut, dapat terlihat daerah padatan elektron yang besar berada di sekitar atom yang lebih elektronegatif, seperti nitrogen dan sulfur, dan di daerah ikatan π . Perbedaan energi antara HOMO dan LUMO merupakan salah satu faktor dalam memahami reaktivitas kimia pada tingkat atom. Tabel 4.5 memperlihatkan nilai-nilai *descriptor* (penjelas) dari sifat elektronik metilen biru yang didapatkan dari nilai *bandgap* hasil optimasi.



Gambar 4.11 Visualisasi HOMO(atas)-LUMO(bawah) Metilen Biru.

Tabel 4.5 *Electronic Molecular Descriptors Value of Methylen Blue*

Metilen Biru	
E_{HOMO}	-7,05 eV
E_{LUMO}	-5,55 eV
HOMO-LUMO Energy Gap (H)	1,50 eV
Chemical Potential (μ)	6,30 eV
Chemical Hardness (η)	0,75 eV
Electrophilicity index (ω)	26,49 eV

Perhitungan *chemical descriptors* (penjelas sifat kimia) dari *Methylen Blue* (MB) dilakukan untuk mengetahui sifat kimia dari zat warna tersebut. Energi dari HOMO dan LUMO didapatkan dari perhitungan frekuensi. Dari data tersebut, *descriptor* lainnya seperti jarak energi HOMO-LUMO (H), potensial kimia (μ), indeks elektrofilitas (ω), serta kekerasan kimiawi (η) dapat dihitung.

$$H = |E_{HOMO} - E_{LUMO}| \quad (4.1)$$

$$\mu = -\frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (4.3)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.4)$$

E_{HOMO} menggambarkan kecenderungan molekul untuk menyumbangkan elektron ke spesies penerima (Eddy N.O, 2010), sedangkan E_{LUMO} adalah indeks yang menandakan kemampuan molekul untuk menerima elektron atau muatan dari donor (Eddy N.O, 2011). Dilihat dari nilai E_{HOMO} dan E_{LUMO} yang rendah, dapat dikatakan bahwa zat warna metilen biru merupakan senyawa elektrofil atau akseptor elektron yang cukup baik. Elektrofil yang kuat dan reaktif dicirikan oleh nilai potensial kimia (μ) dan indeks elektrofilisitas (ω) yang tinggi (Souza dkk, 2018). Potensial kimia (μ) menunjukkan kecenderungan pelepasan elektron dalam molekul, indeks elektrofilisitas (ω) menunjukkan ukuran penurunan energi yang terjadi karena adanya aliran elektron maksimal antara donor dan akseptor elektron. Nilai potensial kimia (μ) dan indeks elektrofilisitas (ω) metilen biru yang dihitung adalah 6,30 dan 26,49 eV secara berurutan.

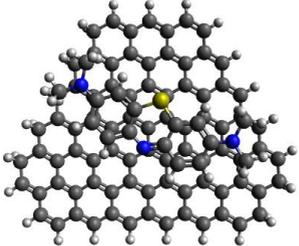
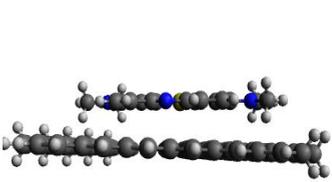
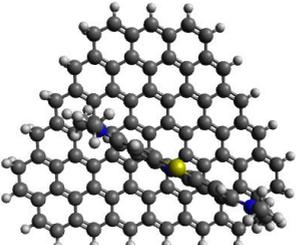
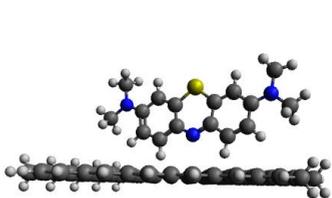
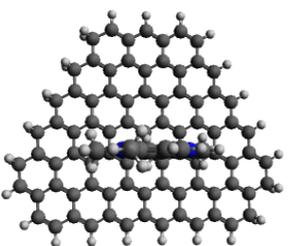
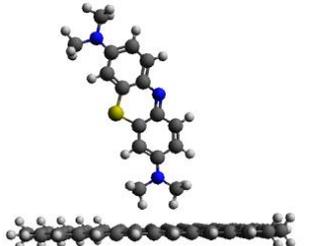
4.4 Interaksi Grafena dengan Metilen Biru

4.4.1 Energi Adsorpsi

Interaksi antara zat warna metilen biru dengan grafena dapat dilihat dengan cara menggabungkan/mendekatkan molekul metilen biru dengan grafena yang akan diinteraksikan. Pendekatan zat warna terhadap grafena dilakukan berdasarkan HOMO-LUMO masing-masing molekul. Contohnya, pada grafena murni, kerapatan elektron terkumpul di tengah molekul. Hal ini menunjukkan bahwa pada wilayah itu kecenderungan molekul bersifat kationik untuk berikatan ataupun menempel lebih tinggi, sehingga pendekatan molekul metilen biru akan lebih mungkin terjadi pada wilayah tersebut.

Variasi posisi dilakukan pada penggabungan zat warna metilen biru terhadap grafena yaitu, (1)Horizontal, (2)Vertikal 1, dan (3)Vertikal 2, yaitu mendekatkan satu kutub kepada grafena. Penggambaran dilakukan sebagai berikut (Tabel 4.6):

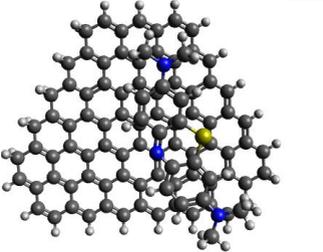
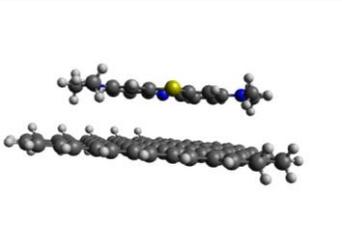
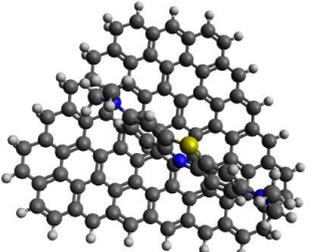
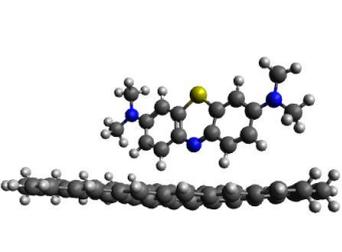
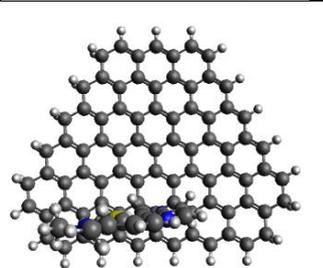
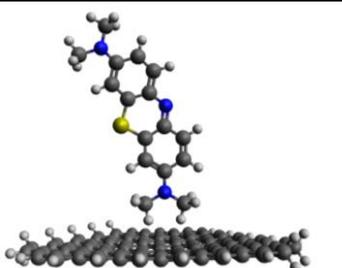
Tabel 4.6 Visualisasi Penggabungan Metilen Biru dengan Grafena Murni

No.	Tampak Depan	Tampak Samping
1		
2		
3		

Perhitungan kemudian dilakukan menggunakan *software* Gaussian16 agar diketahui energi (energi adsorpsi) dari masing-masing penggabungan serta sifat-sifat elektroniknya. Hasil perhitungan divisualisasikan kembali pada Tabel 4.7. Dapat dilihat bahwa posisi dari zat warna metilen biru terhadap grafena berbeda dengan visualisasi sebelum memasuki perhitungan. Hal ini disebabkan karena pada tahap perhitungan, Gaussian16 melakukan optimasi kembali pada kedua molekul (metilen biru dan grafena) sehingga didapatkan posisi yang berbeda dari

sebelum perhitungan dimulai dimana kedua molekul tersebut dalam posisi paling stabil.

Tabel 4.7 Visualisasi Hasil Perhitungan dari Penggabungan Metilen Biru dengan Grafena Murni.

No.	Tampak Depan	Tampak Samping
1		
2		
3		

Data energi masing-masing penggabungan kemudian didapatkan pada *file *.log*. Energi adsorpsi ketiga variasi posisi penggabungan selanjutnya dihitung menggunakan persamaan (3.1). Setelah dihitung, diketahui bahwa grafena lebih mudah mengadsorpsi metilen biru ketika posisi metilen

biru dalam posisi horizontal terhadap grafena. Hal ini dapat dilihat dari energi adsorpsinya yang paling rendah (Tabel 4.8).

Tabel 4.8 Data Energi Adsorpsi Masing-masing Tipe Konfigurasi.

Tipe	Energi Adsorpsi (kkal/mol)
1	-114203,519
2	-114182,266
3	-114195,870

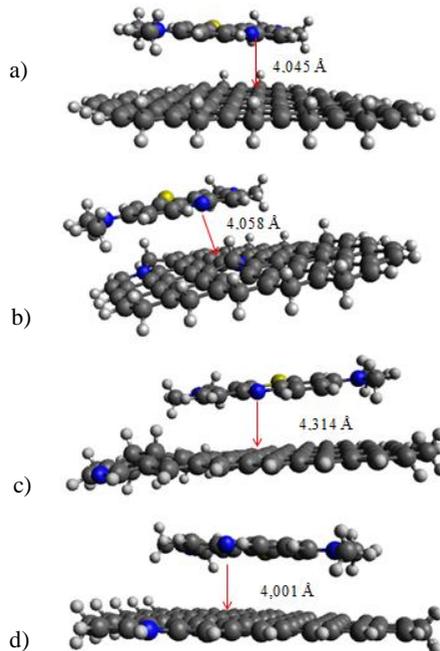
Sama halnya dengan grafena murni, grafena yang telah terdoping nitrogen juga dilakukan penggabungan dan perhitungan agar dapat dianalisa interaksi yang terjadi. Karena pada visualisasi HOMO-LUMO grafena murni dan grafena terdoping memiliki kepadatan elektron di wilayah yang sama, maka penggambaran penggabungannya pun sama. Pada ketiga grafena yang terdoping, juga dilakukan variasi posisi zat warna metilen biru yaitu, (1)Horizontal, (2)Vertikal 1, dan (3)Vertikal 2. Data visualisasi serta perhitungan terlampir. Dari ketiga variasi posisi, diambil sampel Tipe 1 (Horizontal) untuk dibandingkan energi serta jarak ikatnya. Energi adsorpsi masing-masing N-grafena terhitung sebesar -114204,554 kkal/mol untuk grafena N-kuarterner, -114200,495 kkal/mol untuk grafena N-piridinik, dan -114205,022 kkal/mol untuk grafena N-pirolidik. Dari keempat sampel, sampel N-pirolidik memiliki energi adsorpsi yang paling rendah yaitu sebesar -114205,022 kkal/mol.

Visualisasi HOMO-LUMO (Tabel.3) dari grafena N-kuarterner memperlihatkan kerapatan elektron yang tinggi cenderung berada disekitar atom N, seakan-akan bergeser menuju nitrogen jika dibandingkan dengan grafena murni. Sehingga, saat proses adsorpsi zat warna metilen biru, terjadi penolakan lebih dari wilayah padat elektron metilen biru terhadap wilayah padat elektron grafena N-kuarterner. Energi adsorpsi N-pirolidik lebih rendah dari N-piridinik dikarenakan atom N pada grafena N-pirolidik dapat bersikap sebagai

pendonor elektron [8] pada adsorpsi, sehingga metilen biru yang bersifat elektrofilik dapat lebih mudah teradsorpsi.

4.4.2 Jarak Ikatan

Pengaruh doping nitrogen pada adsorpsi zat warna dalam hal jarak ikatan kemudian dianalisa. Karena pada keempat grafena menunjukkan bahwa posisi horizontal memiliki energi adsorpsi yang lebih rendah, maka penulis mengambil sampel penggabungan yaitu pada posisi horizontal tersebut. Keempat sampel kemudian divisualisasikan dengan Avogadro (Gambar 4.12) agar terlihat jarak antara zat warna metilen biru (MB) dengan masing-masing grafena.



Gambar 4.12 Jarak Metilen Biru dengan Masing-masing Grafena; (a)Grafena, (b)Grafena N-kuarternier, (c)Grafena N-piridinik, (d)Grafena N-pirolirik.

Dapat diketahui jarak terkecil antara metilen biru dengan grafen adalah $4,001 \text{ \AA}$, yang dimiliki antara metilen biru dengan grafena N-pirolik. Hal ini menunjukkan bahwa zat warna metilen biru lebih mudah atau lebih menyukai ikatan dengan grafena N-pirolik. Hal ini juga didukung oleh data energi adsorpsi dari keempat sampel. Dari keempat sampel, sampel N-pirolik dengan posisi zat warna metilen biru horizontal memiliki energi adsorpsi yang paling rendah yaitu -114205,022 kkal/mol.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Doping nitrogen terbukti memperbesar celah pita pada grafena serta mengubah sifat keelektronegatifannya. Namun untuk wilayah kepadatan elektronnya dilihat dari visualisasi HOMO-LUMO, tidak terlihat perubahan yang signifikan antara grafena murni dan N-grafena. Dari masing-masing konfigurasi N-grafena, dapat diketahui bahwa grafena N-kuarterner merupakan yang paling stabil karena energinya yang rendah. Energi masing-masing N-grafena dirutkan dari yang terkecil seperti berikut: N-kuarterner $-2018547,953$ kkal/mol, N-piridinik $-2006993,787$ kkal/mol, dan N-pirololik sebesar $-1982342,018$ kkal/mol.

Analisa terhadap interaksi zat warna metilen biru dengan grafena menunjukkan bahwa posisi adsorpsi yang paling disukai metilen biru adalah posisi horizontal terhadap grafena. Grafena yang paling berpotensi atau yang paling disukai untuk mengadsorpsi metilen biru adalah grafena N-pirololik dengan energi $-114205,022$ kkal/mol, serta jarak ikat $4,001 \text{ \AA}$.

5.2 Saran

Penelitian lebih lanjut dapat dilakukan dengan metode yang lebih akurat untuk memperoleh nilai energi adsorpsi yang lebih sesuai dengan eksperimen. Penelitian berikutnya juga dapat menggunakan zat warna kationik lainnya untuk mengetahui pengaruh N-grafena terhadap adsorpsi zat warna kationik lainnya.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Becke, A.D., 1993. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Change. *J. Chem. Phys.* 98, 5648.
- 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.
- Cahyani, A.S., 2018. Sintesis Graphene Oxide Berbahan Dasar Graphite limbah baterai Zinc-Carbon dalam Fase Cair Menggunakan Frekuensi Audiosonik dan Ultrasonik. Skripsi UNY.
- Deng, X.J., Lu, L.L., Li, H.W., Luo, F., 2010. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *J. Hazard. Mater.* 183, 923.
- Eddy, N.O., 2010. Theoretical study on some amino acids and their potential activity as corrosion inhibitors for mild steel in HCl. *Mol Simul.* 36(5), 354–363.
- Eddy, N.O., 2011. Ita BI. QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of somecarbozones for the corrosion of mild steel in HCl. *J Mol Mod.* 2011;17(2):359–376.
- Elmorsi, T., 2011. Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection.* 2, 817-827.

- Floudas, C.A., Pardalos P.M., 2000. *Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology: Local and Global Approaches*. Kluwer Academic Publishers.
- Gawande, S.M., Belwalkar, N.S., Mane, A.A., 2017. Adsorption and its Isotherm – Theory. *International Journal of Engineering Research*. Vol 6. No.6. 312-316.
- Greathouse, J.A., Getches, D.L., Pike, D.Q., Greenwell, H.C., Johnston, C.T., Wilcox, J., Cygan, R.T., 2015. Methylene Blue Adsorption on The Basal Surfaces of Kaolinite: Structure and Thermodynamics from Quantum and Classical Molecular Simulation. *Clays and Clay Minerals*. 63(3), 185–198.
- Guo, S. J., Dong, S. J., Wang, E. W., 2010. Three-Dimensional Pt-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation. *ACS Nano*. 4, 547–555.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F.X., Ho, Y.S., 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *J. Hazardous Materials*. 167, 630-633.
- Jensen, F., 2007. *Introduction to Computational Chemistry 2nd ed.* John Wiley & Sons. New York.
- Jeong, H. M., Lee, J. W., Shin, W. H., Choi, Y. J., Shin, H. J., Kang, J. K., Choi, J. W., 2011. Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*. 11(6), 2472–2477.

- 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.
- Kaur, M., Kaur, M., Sharma, V.K., 2018. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid 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.
- Kong, X.K., Chen, C.L., Chen, Q.W., 2014. Doped graphene for metal-free catalysis. *Chem Soc Rev*. 43, 2841–57.
- Kusumawati, Y., 2015. Oxide and composite electron transport layers for efficient dye-sensitized solar cells. Tesis Université Pierre et Marie Curie, Paris. 6.
- Leach, A., 1996. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Addison Wesley Longman Limited. Essex, England.
- Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji G., Lu, H., Xue, L., Pan, L., Cao, J., 2011. Preparation of Magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties. *J. Solid State Chem*. 184, 953-958.
- Odoemelam, S.A., Emeh, U.N., Eddy, N.O., 2018. Experimental and computational chemistry studies on the removal of methylene blue and malachite green

dyes from aqueous solution by neem (*Azadirachta indica*) leaves, *Journal of Taibah University for Science*, DOI: 10.1080/16583655.2018.1465725

Parida, K.M., Sahu, S., Reddy, K.H., Sahoo, P.C., 2011. A Kinetic, Thermodynamic, and Mechanistic Approach toward Adsorption of Methylene Blue over Water-Washed Manganese Nodule Leached Residues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 2, 843-848.

Patterson, H.B.W., 2009. Chapter 2 – Adsorption. Bleaching and Purifying Fats and Oils (Second Edition). *AOCS Press.* 53-67.

Pongajow, N.T., Juliandri, Hastiawan, I., 2013. Density Functional Theory untuk Penentuan Geometri dan Karakteristik Ikatan dari Kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat dan Co(II)-dibutilditiokarbamat. Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir PTNBR.

Qu, L., Liu, Y., Baek, J.-B., & Dai, L., 2010. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano.* 4(3), 1321–1326.

Ramesha, G.K., Ashok, V., Muralidhara, H.B., Sampath, S., 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of colloid and interface science.* 361, 270-7. 10.1016/j.jcis.2011.05.050.

Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K., 2017. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Appl Water Sci.* 7, 3407-3445.

- Sadasivam, S., Varadarajan, P., Porkodi, K., Subbhuraam, C., 2005. Adsorption of Methylene Blue onto Jute Fiber Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of colloid and interface science*. 284. 78-82.
- Schrödinger, E., 1962. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* 28, 1049-1070.
- Seenithurai, S., Pandyan, K., Kumar, S., Mahendran, M., 2013. Electronic Properties of Boron and Nitrogen Doped Graphene. *Nano Hybrids*. 5, 65-83. DOI: 10.4028/www.scientific.net/NH.5.65.
- Souza, T.N.V., Carvalho, S.M.L., Vieira, M.G.A., Silva, M.G.C., Brasil, 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.
- Thiel, W., 2005. Semiempirical Quantum-Chemical Methods in Computational Chemistry. In C. Dykstra, *Theory and Application of Computational Chemistry* (pp. 559-580). Mülheim: Elsevier B. V.
- Usachov, D., Vilkov, A.G., Haberer, D., Fedorov, A., Adamchuck, V.K., Preobrajenski, A.B., Dudin, P., Barinov, A., Oehzelt, M., Laubschat, C., Vyalikh, D.V., 2011. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Letter*. 11, 5401–5407.
- Wang, B., Chang, Y.H., Zhi, L.J., 2011. High Yield Production of Graphene and its Improved Property in

- Detecting heavy metal ions. *New Carbon Mater.* 26, 31-35.
- Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X., 2012. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalyst.* 781-794.
- Wang, S.B., Zhu, Z.H., 2006. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 136, 946-952.
- Wang, X., Li, X. L., Zhang, L., Yoon, Y., Weber, P. K., Wang, H. L., Dai, H., 2009. N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science*, 324(5928), 768-771.
- Wang, Y., Shao, Y., Matson, D. W., Li, J., & Lin, Y., 2010. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano.* 4(4), 1790-1798.
- Wu, Y., Zhang, L., Gao, C., Ma, J., Ma, X., Han, R., 2009. Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 54 (12), 3229-3234.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci.* 209, 172-184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002.
- Yao, Y.J., Xu, F.F., Chen, M., Xu, Z.X. and Zhu, Z.W. (2010). Adsorption behavior of methylene blue on

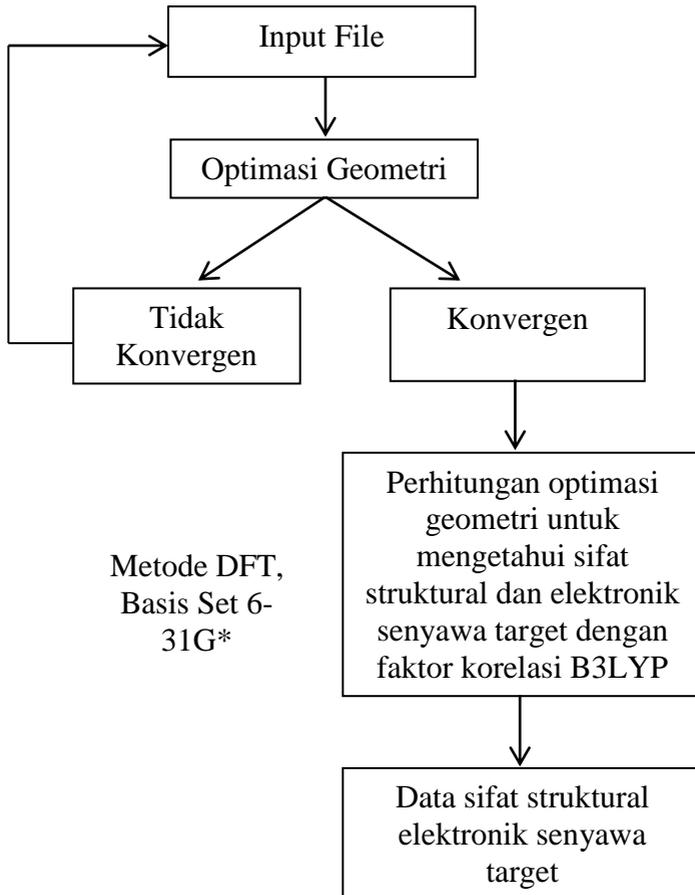
carbon nanotubes. *Bioresour. Technol.* 101, pp. 3040–3046.

Young, D.C., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Inc. Publication. New York.

Zhao, M.F., 2009. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Modified Expanded Graphite Powder. *Desalination*. 249, 331-336.

Zhibin, Q., Fei, S., Xin, L., Jihui, G., Zhipeng, Q., Guangbo, Z., 2018. The effect of nitrogen-containing functional groups on SO₂ adsorption on carbon surface: Enhanced physical adsorption interactions. *Surface Science*. 677, 78-82.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN 1 : Skema Kerja

LAMPIRAN 2 : Input File Gaussian

Contoh *input file* optimasi geometri frekuensi molekul

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

Graphene31

```
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
C   -53.81818    7.17682    1.63844
C   -53.76718    7.23166    0.28445
C   -52.90970    8.24483   -0.35984
C   -54.57649    6.28124   -0.50199
```

.....

Penjelasan kode perintah:

%chk: data backup apabila terjadi mati listrik

%nproc=4: limit maksimum proses perhitungan

#P GFINPUT IOP(6/7=3): kode untuk hasil output yang dapat divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi

B3LYP: Teori yang digunakan dalam perhitungan molekul

6-31G*: Basis set

Opt: Kode instruksi untuk optimasi

Freq: Kode instruksi untuk perhitungan frekuensi

Formcheck : Fungsi untuk memunculkan HOMO-LUMO molekul

Baris 5: Judul proses

Baris 7:

1. Kolom 1: Total Muatan Molekul = 0
2. Kolom 2: Multiplisitas molekul = 1

Baris 8:

1. Kolom 1: Nama atom
2. Kolom 2, 3 dan 4 Koordinat molekul, dapat ditulis dalam koordinat kartesian atau Z-matrix.

Contoh *input file* perhitungan penggabungan

```
%chk=A31_MB_1
%nproc=5
%mem=5000MW
#P   GFINPUT   IOP(6/7=3)   B3LYP/6-31G*   OPT
SCF(XQC,maxcyc=500)
```

A31_MB_1

+1 1

C	3.90840	-1.54660	1.47980
C	3.71830	-0.12050	1.47990
C	2.46460	0.41680	1.47990
C	1.28730	-0.39620	1.47980
C	1.48370	-1.82290	1.47970
C	2.75220	-2.37430	1.47980
S	0.11010	-2.90980	1.47950
N	0.11010	0.23360	1.47980
N	5.15260	-2.08010	1.47970
C	5.33870	-3.53270	1.48070

.....

Penjelasan kode perintah:

%chk: data backup apabila terjadi mati listrik

%nproc=5: limit maksimum proses perhitungan

%mem= Maksimum memori pada output file

#P GFINPUT IOP(6/7=3): kode untuk hasil output yang dapat divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi

B3LYP: Teori yang digunakan dalam perhitungan molekul

6-31G*: Basis set

Opt: Kode instruksi untuk optimasi

SCF(XQC maxcyc=500):

Baris 5: Judul proses (A31=Grafena31 murni, MB= Metilen biru, 1=Posisi 1)

Baris 7:

1. Kolom 1: Total Muatan Molekul = +1

2. Kolom 2: Multiplisitas molekul = 1

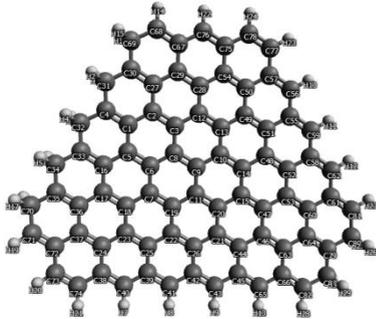
Baris 8:

1. Kolom 1: Nama atom

2. Kolom 2, 3 dan 4 Koordinat molekul, dapat ditulis dalam koordinat kartesian atau Z-matrix.

LAMPIRAN 3 : Muatan Grafena dan N grafena

Muatan Grafena Murni



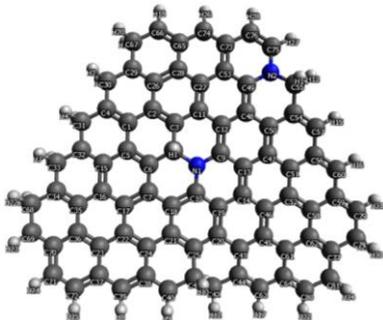
Sum of Mulliken charges = -0.00000

Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1			
1 C	0.113657	20 C	0.024549
2 C	-0.080721	21 C	0.022643
3 C	0.077783	22 C	0.015492
4 C	0.041538	23 C	0.001622
5 C	-0.083133	24 C	0.007169
6 C	0.077347	25 C	-0.053193
7 C	-0.030003	26 C	-0.062854
8 C	-0.027625	27 C	0.126042
9 C	0.022106	28 C	0.078847
10 C	-0.005980	29 C	-0.109802
11 C	-0.007423	30 C	0.032255
12 C	-0.016745	31 C	-0.126643
13 C	0.032664	32 C	-0.131153
14 C	0.022506	33 C	0.044412
15 C	0.004239	34 C	-0.119045
16 C	0.115024	35 C	0.033288
17 C	-0.080913	36 C	0.135764
18 C	0.091112	37 C	-0.085188
19 C	0.037157	38 C	0.203594

39 C	0.249965	62 C	-0.248954
40 C	-0.234925	63 C	-0.097533
41 C	-0.247479	64 C	0.128234
42 C	0.252592	65 C	-0.248734
43 C	-0.250015	66 C	0.260261
44 C	-0.067315	67 C	0.259336
45 C	0.258071	68 C	-0.112714
46 C	0.057467	69 C	-0.057896
47 C	0.014286	70 C	-0.053825
48 C	0.027615	71 C	-0.116397
49 C	0.028084	72 C	0.223139
50 C	-0.036064	73 C	-0.072866
51 C	-0.065833	74 C	-0.057143
52 C	-0.070212	75 C	0.215457
53 C	0.059823	76 C	-0.241019
54 C	-0.046355	77 C	-0.066127
55 C	0.252822	78 C	-0.067966
56 C	-0.239234	79 C	0.023906
57 C	0.209755	80 C	-0.053277
58 C	0.258248	81 C	-0.117210
59 C	-0.247451	82 C	-0.113150
60 C	-0.099245	83 C	-0.051843
61 C	0.261337		

Muatan Grafena N-Kuarterner



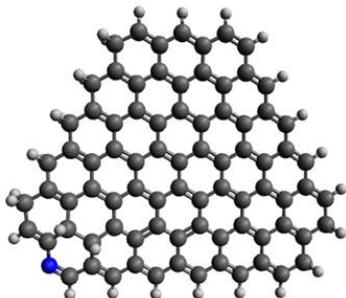
Sum of Mulliken charges = -0.00000

Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1 C	0.068323	24 C	0.009448
2 C	0.015465	25 C	-0.091495
3 C	-0.018633	26 C	-0.042730
4 C	0.070960	27 C	0.119709
5 C	0.015167	28 C	0.046319
6 C	-0.027403	29 C	-0.110224
7 C	0.030575	30 C	0.039570
8 C	0.076001	31 C	-0.114548
9 N	-0.785664	32 C	-0.121259
10 C	0.231494	33 C	0.044849
11 C	0.225707	34 C	-0.120492
12 C	0.054727	35 C	0.024137
13 C	0.022904	36 C	0.147204
14 C	0.041061	37 C	-0.085575
15 C	0.056903	38 C	0.207361
16 C	0.118244	39 C	0.260416
17 C	-0.094572	40 C	-0.239637
18 C	0.088575	41 C	-0.140057
19 C	0.047551	42 C	-0.041514
20 C	0.043918	43 C	-0.042952
21 C	0.010087	44 C	-0.021508
22 C	0.048949	45 C	0.160699
23 C	0.027968	46 C	0.063055

47 C	0.037127	66 C	0.246674
48 C	0.019342	67 C	0.273942
49 C	0.036087	68 C	-0.149552
50 C	0.204452	69 C	-0.063077
51 C	-0.003113	70 C	-0.059532
52 C	-0.056071	71 C	-0.121561
53 C	0.063101	72 C	0.224704
54 C	0.000422	73 C	-0.074244
55 C	0.136467	74 C	-0.058956
56 C	0.111322	75 C	0.264622
57 N	-0.589709	76 C	-0.265118
58 C	0.244750	77 C	0.225088
59 C	-0.199881	78 C	-0.124657
60 C	-0.112075	79 C	0.000284
61 C	0.256147	80 C	-0.070079
62 C	-0.247580	81 C	-0.119902
63 C	-0.102378	82 C	-0.117569
64 C	0.153897	83 C	-0.068731
65 C	-0.213721		

Muatan Grafena N-piridinik



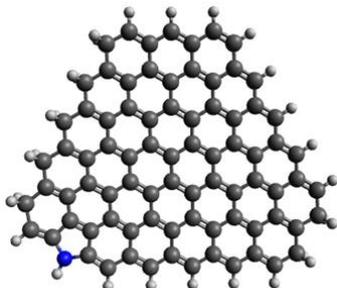
Sum of Mulliken charges = -0.00000

Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms

1 C	0.119113	24 C	-0.088933
2 C	-0.076103	25 C	0.020336
3 C	0.070172	26 C	-0.044746
4 C	0.040349	27 C	0.126062
5 C	-0.083037	28 C	0.077344
6 C	0.062268	29 C	-0.106568
7 C	-0.001173	30 C	0.032490
8 C	-0.013108	31 C	-0.125389
9 C	0.005870	32 C	-0.124998
10 C	-0.004788	33 C	0.045306
11 C	0.007347	34 C	-0.106411
12 C	-0.013024	35 C	0.083061
13 C	0.029305	36 C	0.111729
14 C	0.019384	37 C	-0.095237
15 C	0.002399	38 C	0.148177
16 C	0.125141	39 C	0.167690
17 C	-0.069163	40 C	-0.107433
18 C	0.050014	41 C	-0.205608
19 C	0.000820	42 C	0.235453
20 C	0.016752	43 C	-0.241017
21 C	0.025797	44 C	-0.062512
22 C	0.017618	45 C	0.253883
23 C	-0.022641	46 C	0.056334

47 C	0.017159	66 C	0.260461
48 C	0.025759	67 C	0.258317
49 C	0.026630	68 C	-0.111875
50 C	-0.033796	69 C	-0.057346
51 C	-0.061832	70 C	-0.067361
52 C	-0.065754	71 C	-0.016830
53 C	0.056723	72 C	0.315231
54 C	-0.045111	73 N	-0.466677
55 C	0.250553	74 C	0.144749
56 C	-0.237093	75 C	0.214866
57 C	0.208610	76 C	-0.239313
58 C	0.256244	77 C	-0.065686
59 C	-0.244890	78 C	-0.067533
60 C	-0.095164	79 C	0.024919
61 C	0.260270	80 C	-0.052162
62 C	-0.247050	81 C	-0.116430
63 C	-0.094801	82 C	-0.118011
64 C	0.127053	83 C	-0.052335
65 C	-0.248819		

Muatan Grafena N-pirolik



Sum of Mulliken charges = -0.00000

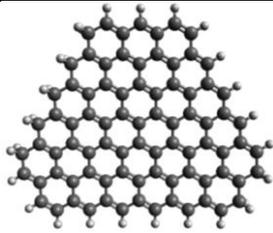
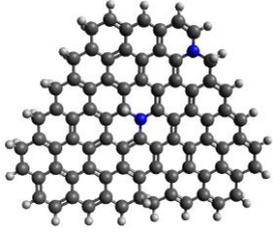
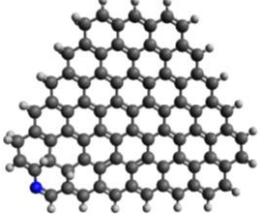
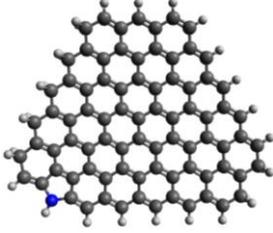
Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1 C	0.097549	24 C	-0.102002
2 C	-0.058659	25 C	-0.068087
3 C	0.066350	26 C	-0.100340
4 C	0.045591	27 C	0.117349
5 C	-0.053949	28 C	0.073599
6 C	0.081682	29 C	-0.099760
7 C	-0.089545	30 C	0.034314
8 C	-0.045187	31 C	-0.127908
9 C	0.048849	32 C	-0.134908
10 C	-0.024853	33 C	0.047464
11 C	-0.043306	34 C	-0.125220
12 C	-0.018310	35 C	0.043420
13 C	0.040796	36 C	0.172798
14 C	0.032874	37 C	-0.130238
15 C	-0.010087	38 C	0.451760
16 C	0.104137	39 C	0.285995
17 C	-0.050834	40 C	-0.189512
18 C	0.120646	41 C	-0.283557
19 C	0.100634	42 C	0.292109
20 C	0.032771	43 C	-0.268691
21 C	0.036148	44 C	-0.082349
22 C	0.010887	45 C	0.274577
23 C	0.005729	46 C	0.063408

47 C	0.018708	66 C	0.265115
48 C	0.019210	67 C	0.256045
49 C	0.021157	68 C	-0.112860
50 C	-0.031135	69 C	-0.058671
51 C	-0.057523	70 C	-0.056391
52 C	-0.062136	71 C	-0.113644
53 C	0.055102	72 C	0.475893
54 C	-0.045196	73 C	0.214224
55 C	0.248486	74 C	-0.239121
56 C	-0.237011	75 C	-0.066157
57 C	0.207282	76 C	-0.068504
58 C	0.254572	77 C	0.023955
59 C	-0.244899	78 C	-0.053688
60 C	-0.096855	79 C	-0.118199
61 C	0.260157	80 C	-0.114037
62 C	-0.247667	81 C	-0.051143
63 C	-0.101716	82 N	-0.59229
64 C	0.130977		
65 C	-0.256164		

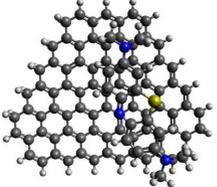
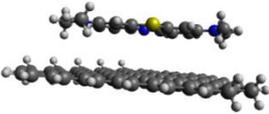
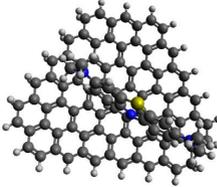
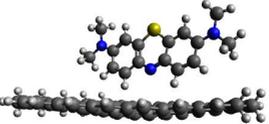
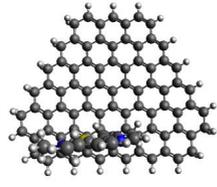
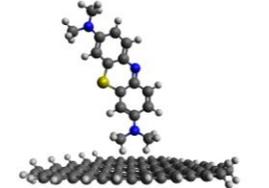
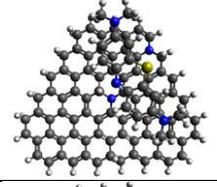
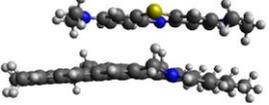
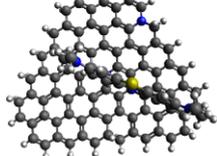
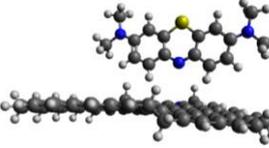
LAMPIRAN 4 : Data Energi Grafena & N-grafena

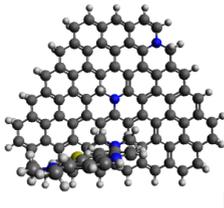
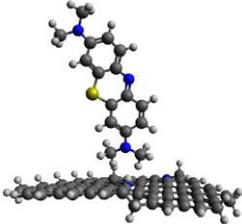
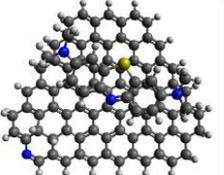
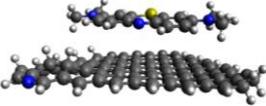
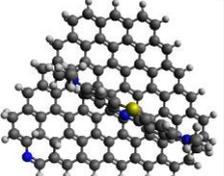
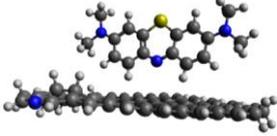
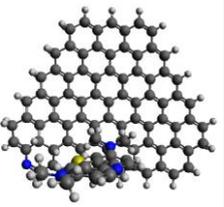
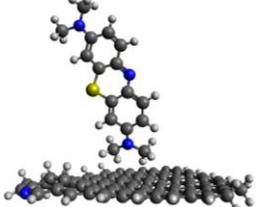
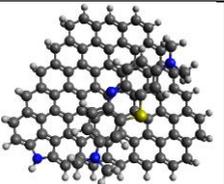
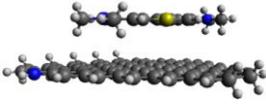
Data Energi Grafena dan Grafena Terdoping Nitrogen

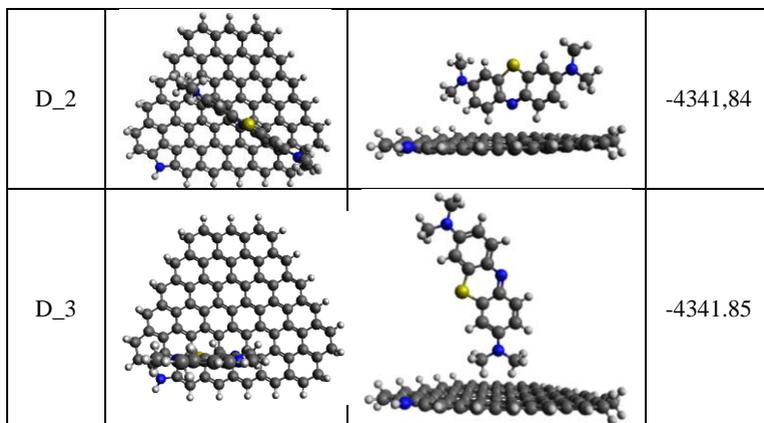
KODE	GAMBAR	ENERGI (Hartree)
A		-3181.155
B		-3216.758
C		-3198.346
D		-3159.060

LAMPIRAN 5 : Visualisasi serta Energi Hasil Optimasi Penggabungan

Data Visualisasi Hasil Optimasi Penggabungan Metilen Biru
dengan Grafena

KODE	GAMBAR		ENERGI (Hartree)
	Depan	Samping	
A_1			-4363,95
A_2			-4363,92
A_3			-4363,94
B_1			-4399,56
B_2			-4399,54

KODE	GAMBAR		ENERGI (Hartree)
	Depan	Samping	
B_3			-4399,53
C_1			-4381,14
C_2			-4381,13
C_3			-4381,12
D_1			-4341,86



Data Energi Adsorpsi Masing-masing Grafena dengan Variasi Posisi

Grafena	
Kode	Energi Adsorpsi (Kkal/mol)
A_1	-114203,519
A_2	-114182,266
A_3	-114195,870
Grafena N-Kuarternier	
Kode	Energi Adsorpsi (Kkal/mol)
B_1	-114204,554
B_2	-114194,405
B_3	-114189,861
Grafena N-Piridinik	
Kode	Energi Adsorpsi (Kkal/mol)
C_1	-114200,495
C_2	-114194,017
C_3	-114187,669
Grafena N-Pirolilik	
Kode	Energi Adsorpsi (Kkal/mol)
D_1	-114205,022
D_2	-114192,656
D_3	-114197,032

BIODATA PENULIS



Penulis bernama Dita Lastri, lahir di Bekasi pada tanggal 27 Oktober 1997. Penulis merupakan anak terakhir dari tiga bersaudara. Penulis pernah menempuh pendidikan di TK Al-Azhar Syifa Budi Legenda, SD Al-Azhar Syifa Budi Legenda, SMP Al-Azhar Syifa Budi Legenda, dan SMAN 1 Tambun Selatan. Penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Departemen Kimia Fakultas Sains (FS) Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) pada tahun 2015 dan terdaftar sebagai mahasiswa Kimia ITS dengan NRP 01211540000104. Penulis menyelesaikan pendidikan S1 di Departemen Kimia FSAD ITS dengan mengambil tugas akhir yang berjudul “Studi Komputasi Pengaruh Posisi Doping Atom Nitrogen Pada Grafena Sebagai Adsorben Zat Warna Metilen Biru” yang dibimbing oleh Dr. Yuly Kusumawati, M.Si. Penulis dapat diajak berdiskusi mengenai tugas akhir maupun topik lainnya dan dapat dihubungi melalui email: Last.Dita@gmail.com.