



PENGARUH KONSENTRASI HCL PADA PROSES EXFOLIASI GRAPHENE OXIDE/REDUCE GRAPHENE OXIDE (GO/RGO) DARI KARBON BULU AYAM

Erna Hastuti*, Feny Fefiyanti, Muthmainnah

Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim, Malang, Indonesia

*corresponding author: erna@fis.uin-malang.ac.id

Received 05-11-2021, Revised 23-01-2022, Accepted 30-06-2022
Available Online 04-10-2022, Published Regularly October 2022

ABSTRACT

An increase in the consumption of chicken meat may have an impact on the waste of chicken feathers. Several efforts have been made to treat chicken feather waste, which is difficult to decompose and can pollute the environment. Chicken feathers are a biomass with a high keratin content that has the potential to be used as a carbon material, one of which is reduced graphene oxide (rGO). The chemical exfoliation method was used to successfully produce rGO material from chicken feathers in this study. Chicken feathers were used in the chemical exfoliation method to produce reduced Graphene Oxide (rGO) material. Chicken feathers are heated in two stages, at temperatures of 250 and 400 °C in the air. The exfoliation procedure was carried out with varying concentrations of HCl (0, 0.5, 1, 1.5 and 2 M). The X-ray diffraction spectra revealed that the sample had a rGO type carbon phase, with the crystal size decreasing as the HCl concentration increased. The presence of functional groups C-O, C=C, and C-OH identified as GO/rGO was revealed by FTIR spectra. The HCl exfoliation process reduced the sample's conductivity and capacitance, with the highest values obtained in aquadest sample (GO-0 M), about 10^{-5} S/m and 10^{-7} F/m².

Keywords: chicken feather; chemical exfoliation; conductivity; capacitance; graphene oxide

ABSTRAK

Peningkatan konsumsi daging ayam dapat berdampak pada jumlah limbah bulu ayam yang dihasilkan. Karena sulit terurai dan dapat berdampak pada pencemaran lingkungan, maka perlu dilakukan berbagai upaya untuk mengolah dan memanfaatkan limbah bulu ayam. Bulu ayam merupakan biomasa yang memiliki kandungan keratin tinggi sehingga berpotensi untuk dijadikan material karbon, salah satunya adalah *reduced Graphene Oxide* (rGO). Pada penelitian ini pembuatan material rGO dari bulu ayam menggunakan metode *chemical exfoliation* berhasil dilakukan. Bulu ayam dipanaskan dalam dua tahap yaitu temperatur 250 °C dan 400 °C pada udara terbuka. Proses eksfoliasi dilakukan dengan variasi konsentrasi HCl (0, 0.5, 1, 1.5 dan 2 M). Spektra difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel memiliki fasa karbon jenis rGO, dan ukuran kristal menurun pada konsentrasi HCl yang lebih tinggi. Spektra FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi C-O, C=C, C-OH yang diidentifikasi sebagai GO/rGO. Proses ekfoliasi menggunakan HCl menurunkan nilai konduktivitas dan kapasitansi sampel, dan nilai tertinggi didapatkan pada sampel tanpa HCl (GO-0 M) yaitu $\sim 10^{-5}$ S/m dan $\sim 10^{-7}$ F/m².

Kata kunci: bulu ayam; eksfoliasi kimia; oksida grafena; konduktivitas; kapasitansi

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara pengonsumsi daging ayam dengan jumlah produksi yang cenderung meningkat setiap tahunnya, dan akan berdampak pada limbah bulu ayam yang dihasilkan. Bulu ayam tidak ramah lingkungan karena dekomposisi bulu yang lambat, dan penimbunan akan menyebabkan pencemaran air tanah^[1]. Berbagai upaya dilakukan untuk mengolah limbah bulu ayam, sehingga memiliki nilai ekonomi yang tinggi dan mengurangi polusi. Bulu ayam memiliki kandungan >90% keratin. Keratin memiliki struktur heliks yang mengandung atom karbon (C), ikatan sulfida dan ikatan hidrogen, dan memiliki pori-pori internal yang banyak^[2]. Limbah bulu ayam memiliki potensi dalam berbagai aplikasi seperti superkapasitor^[3], baterai^[4], membrane^[5] dan penyimpan hidrogen^[6] karena memiliki asam amino yang mengandung sistein dan sistin. Selain diekstrak keratinnya^[7], bulu ayam juga dibuat menjadi karbon aktif^[8] dan grafena^[9]. Nandi (2021) membuat grafena dari limbah bulu ayam menggunakan FeCl₃ sebagai template, dan didapatkan struktur 3D seperti piramida^[9].

Grafena merupakan material yang banyak dikembangkan oleh berbagai peneliti karena memiliki sifat yang baik dalam menghantarkan listrik, konduktivitas termal, sifat mekanik dan luas permukaan yang tinggi^[10]. Grafena memiliki kesamaan dengan grafena oksida (GO) dan reduksi grafena oksida (rGO). Graphene oxide (GO) dibentuk dari oksidasi grafit yang terdiri dari atom karbon sp² dan berstruktur kisi sama dengan grafena. *Reduced graphene oxide* (rGO) adalah reduksi atom oksigen dan hidrogen dalam struktur grafena yang dibuat dengan metode kimiawi dengan mensintesis *graphene oxide* (GO) dan mereduksinya dengan asam kuat seperti HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, dan KMnO₄^[11]. Penggabungan proses eksfoliasi dan reduksi pada pembuatan rGO telah dilakukan menggunakan *chemical exfoliation* dengan ultrasonic dan larutan asam^[12].

Sebagai upaya pemanfaatan limbah bulu ayam untuk bahan dasar pembuatan GO/rGO, maka penelitian ini menarik untuk dilakukan. GO/rGO dibuat dari bulu ayam yang dipanaskan pada dua tahap, yaitu temperatur 250 °C selama 2 jam dan 400 °C selama 5 jam, kemudian direduksi menggunakan metode eksfoliasi kimia dengan variasi konsentrasi pelarut HCl 0.5, 1, 1.5 dan 2 M. GO/rGO yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan UV-Vis spektrometer, dan karakterisasi sifat listrik menggunakan RCL meter.

METODE

Pembuatan GO/rGO

Bulu ayam yang sudah dibersihkan, kemudian dipanaskan pada temperatur 250 °C selama 2 jam. Selanjutnya dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan ukuran 250 mesh untuk mendapatkan serbuk yang homogen. Sampel dipanaskan menggunakan *furnace* pada temperatur 400 °C selama 5 jam. GO/rGO dibuat dengan mencampurkan karbon kedalam larutan HCl dengan variasi konsentrasi 0, 0.5, 1, 1.5, 2 M dengan perbandingan 1:10 (m/v). Campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada temperatur 75 °C dan kecepatan putar 250 rpm. Proses eksfoliasi dilakukan dengan sonikasi larutan menggunakan ultrasonic cleaner selama 5 jam. Sampel dicuci dengan NaOH 2.5 M dan aquades sampai pH menjadi netral dan dikeringkan pada temperatur 100 °C selama 2 jam. Struktur kristal serbuk GO/rGO diuji menggunakan X-Ray Diffraction (XRD, Rigaku Diffractometer) dengan sumber Cu-K α 1.5418 Å dan rentang pengukuran 2 θ 5°-60°. Gugus fungsi didapatkan dari pengujian menggunakan FTIR spektrometer (FTIR, FT 1000 Varian) dengan rentang bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹. Untuk mengetahui panjang gelombang

serapan, dilakukan pengujian menggunakan UV-Vis spectrometer (UV-Vis, Cary 50) dengan panjang gelombang 200-800 nm.

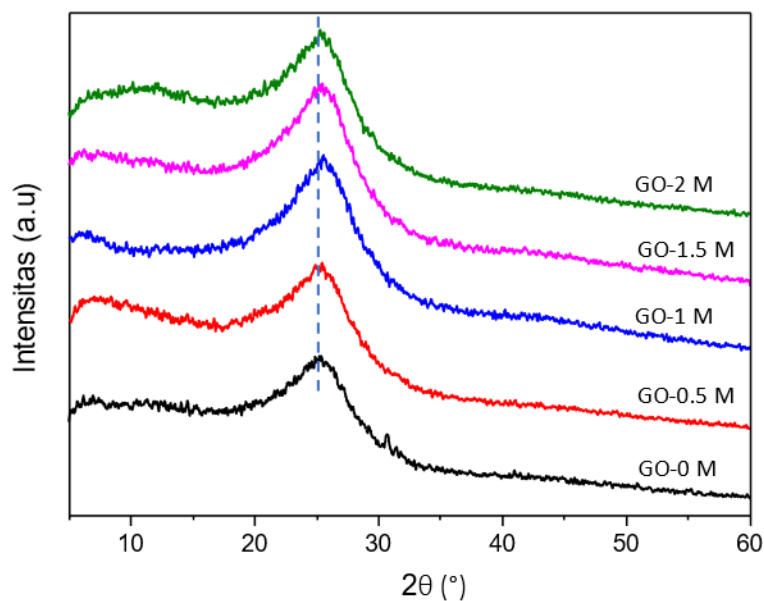
Karakterisasi sifat listrik

Serbuk GO/rGO dibuat *slurry* dengan melarutkan PVDF 0.08 gr kedalam 2 ml DMSO menggunakan *hot plate* selama 15 menit pada temperatur 90 °C, dan 0.01 gr karbon ditambahkan dan diaduk selama 40 menit sampai homogen. *Slurry* dituangkan diatas cetakan ukuran 1.5 cm x 1.5 cm. Lembaran karbon yang telah mengering kemudian diolesi dengan perak konduktif pada kedua sisinya. Karakterisasi sifat listrik menggunakan RCL meter (Hioki 3532-50 LCR HiTESTER) dengan frekuensi 700 Hz – 3 MHz.

HASIL DAN PEMBAHASAN

X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis difraksi sinar X dapat digunakan untuk mengetahui perubahan struktur kristal pada sampel. Pola XRD pada Gambar 1 menunjukkan puncak karbon berbentuk gundukan yang lebar dengan puncak $2\theta \sim 25^\circ$ dengan indeks bidang (002) dan sampel bersifat amorf.



Gambar 1. Spektra XRD GO/rGO variasi konsentrasi HCl

Penambahan HCl pada proses eksfoliasi menyebabkan puncak difraksi sedikit bergeser ke arah sudut lebih kecil. Pergeseran puncak difraksi ini menunjukkan adanya cacat (*defect*) pada sampel akibat proses exfoliasi dan mempengaruhi jarak antar bidang ($d_{(002)}$) dan ukuran kristal (L_c) sampel. Dengan menggunakan persamaan Bragg dan persamaan Scherrer^[13] didapatkan nilai hasil perhitungan yang ditunjukkan pada Tabel 1.

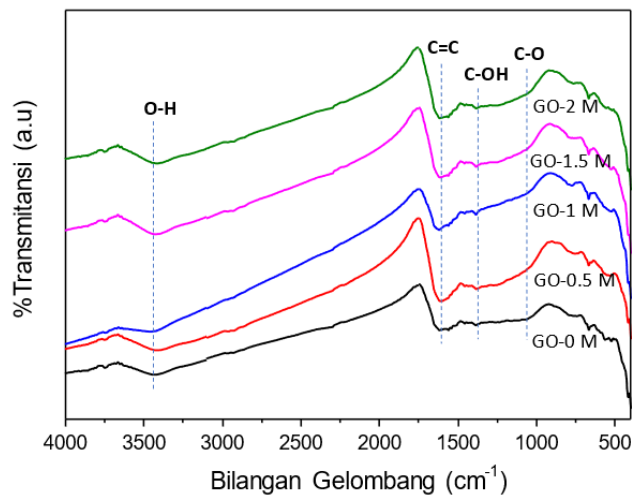
Tabel 1 menunjukkan jarak antar bidang sampel sekitar 0.348-0.353 nm, yang diidentifikasi sebagai fasa rGO^[14]. Penurunan jarak antar bidang dan ukuran kristal pada penambahan HCl menunjukkan jumlah oksigen yang tereduksi saat eksfoliasi kimia semakin banyak. Nilai ukuran kristal, jarak antar bidang dan jumlah *defect* mempengaruhi sifat listrik dalam bahan.

Tabel 1. Nilai jarak antar bidang dan ukuran kristal GO/rGO

Sampel	$d_{(002)}$ (nm)	L_c (nm)
GO-0 M	0.353	2.008
GO-0.5 M	0.348	1.952
GO-1 M	0.349	1.873
GO-1.5 M	0.345	1.778
GO-2 M	0.352	1.733

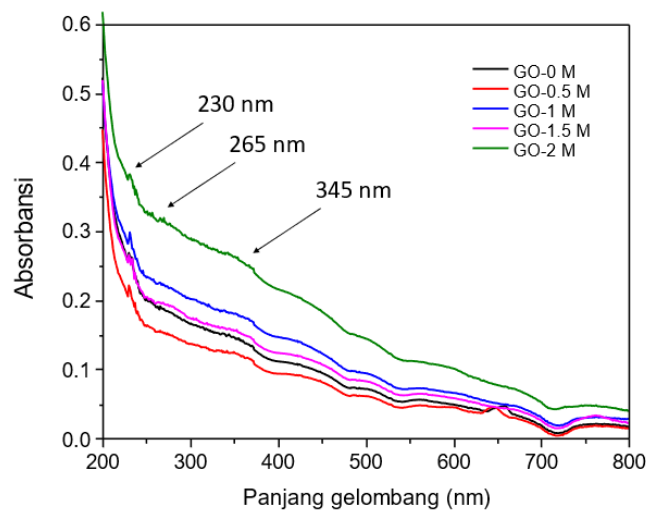
FTIR

Analisis gugus fungsi oksigen yang berada dalam kisi karbon dilakukan menggunakan FTIR spektrometer. Pada Gambar 2, setiap spektrum menunjukkan beberapa mode khas yang sesuai dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen. Mode vibrasi ulur ikatan C–O muncul pada 1.073 cm^{-1} . Puncak di sekitar 1.384 cm^{-1} terkait dengan vibrasi regangan C–OH^[14]. Pada sekitar 1.615 cm^{-1} dideteksi sebagai getaran peregangan C=C pada gugus karboksil. Sedangkan puncak pada sekitar 3.420 cm^{-1} timbul dari vibrasi ulur O–H. Adanya gugus fungsi yang mengandung oksigen seperti C–O menunjukkan terbentuknya rGO dan sedikit GO pada sampel. Tidak terbentuknya gugus fungsi C–H pada daerah 2820 cm^{-1} ^[15] dan 1448 cm^{-1} ^[16] yang merupakan karakteristik karbon amorf atau karbon aktif, menunjukkan bahwa sampel merupakan GO/rGO. Gugus fungsi pada spektra FTIR memperjelas hasil puncak difraksi sinar X yang menunjukkan terbentuknya gundukan pada $2\theta\sim 25^\circ$.

**Gambar 2.** Spektra FTIR GO/rGO variasi konsentrasi HCl

UV-Vis Spektroskopi

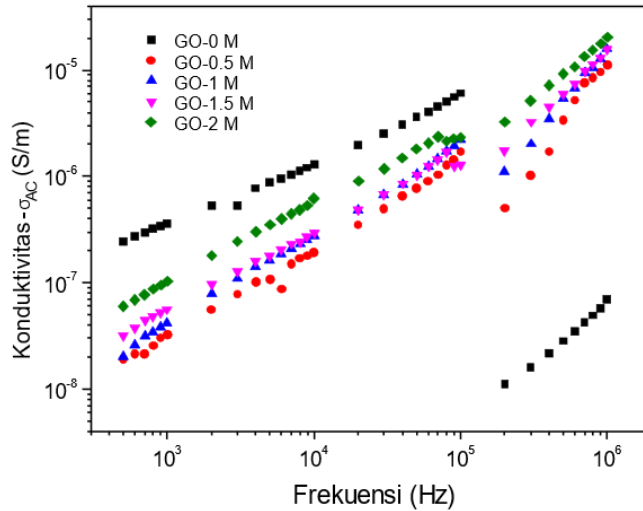
Gambar 3 menunjukkan spektra UV-Vis yang diperoleh untuk seluruh sampel GO/rGO hasil eksfoliasi menggunakan HCl. Spektrum menunjukkan puncak serapan maksimum pada daerah ~230 nm dengan puncak bahu pada daerah ~265 dan ~345 nm. Puncak serapan pada sekitar ~230 nm, sesuai dengan transisi $\pi-\pi^*$ dari ikatan C-C aromatik, dan puncak bahu pada ~345 nm disebabkan oleh transisi $n-\pi^*$ dari C=O. Pembentukan ikatan C-C tipe aromatik menunjukkan keberadaan sp^3 dari GO karena proses oksidasi [alam, 2017]. Selain itu, transisi $n-\pi^*$ pada ~265 nm diidentifikasi sebagai rGO dengan struktur karbon sp^2 [17]. Hal ini sesuai dengan hasil spektra FTIR yang menunjukkan bahwa di dalam sampel terdapat fasa GO dan rGO.



Gambar 3. Spektra UV-Vis GO/rGO variasi konsentrasi HCl

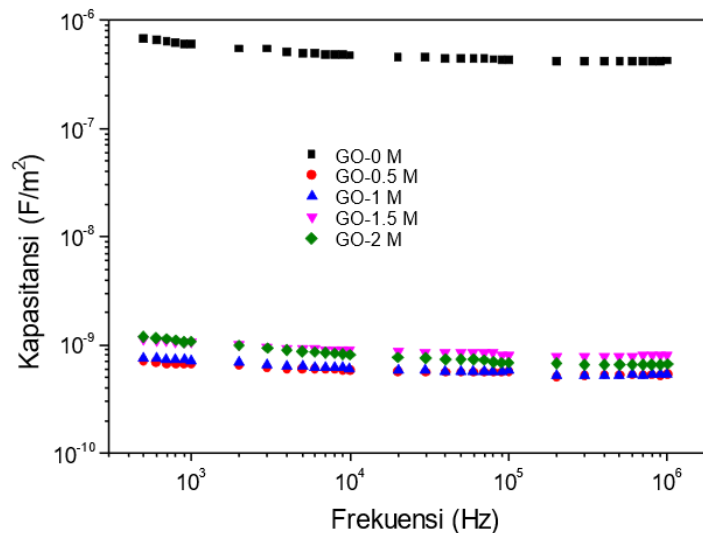
Karakterisasi sifat Listrik

Karakterisasi sifat listrik dilakukan dengan variasi frekuensi untuk mendapatkan nilai konduktivitas dan kapasitansi. Gambar 4 menunjukkan konduktivitas AC meningkat sebagai fungsi frekuensi. Penambahan HCl pada proses eksfoliasi kimia menyebabkan penurunan konduktivitas pada frekuensi rendah ($<10^5$ Hz). HCl meningkatkan jumlah kerusakan susunan karbon sp^2 , sehingga jumlah cacat (*defect*) yang semakin banyak menyebabkan penurunan konduktivitas sampel. Selain itu, jarak antar bidang yang besar pada GO-0M mempengaruhi proses difusi electron sehingga konduktivitas menunjukkan nilai paling tinggi. Tetapi pada frekuensi tinggi, konduktivitas sampel GO-0M mengalami penurunan yang sangat signifikan, yang menunjukkan adanya ketidakstabilan struktur. Pembawa muatan pada frekuensi tinggi membentuk arus listrik hanya di daerah dekat permukaan partikel. Gugus fungsi hidrofilik ($-\text{OH}$, $-\text{COH}$) yang terletak pada permukaan lapisan GO mendukung proses transfer muatan melalui lompatan proton^[18]. Spektra FTIR menunjukkan peningkatan intensitas gugus hidrofilik pada konsentrasi HCl, yang menyebabkan pada frekuensi tinggi ($>10^5$ Hz) konduktivitas GO-2 M paling tinggi.



Gambar 4. Konduktivitas fungsi frekuensi GO/rGO variasi konsentrasi HCl

Kapasitansi merupakan kemampuan suatu material dalam menyimpan muatan. Grafik kapasitansi sebagai fungsi frekuensi pada Gambar 5 menunjukkan penurunan pada frekuensi rendah (10^2 - 10^4 Hz), kemudian stabil pada frekuensi $>10^4$ Hz. Kapasitansi tertinggi pada sampel GO-0 M ($\sim 10^{-7}$ F/m²) dan menurun secara signifikan pada penambahan HCl ($\sim 10^{-10}$ F/m²). Nilai kapasitansi dipengaruhi oleh jarak antar layer (d) bahan. Karbon yang dieksfoliasi menggunakan aquades (GO-0M) memiliki gugus oksigen lebih sedikit sehingga banyak ruang untuk sampel dalam menyimpan muatan listrik.



Gambar 5. Kapasitansi fungsi frekuensi GO/rGO variasi konsentrasi HCl

Kapasitansi pada rangkaian kapasitor dipengaruhi oleh frekuensi, resistansi, dan reaktansi total. Hal ini berhubungan dengan sifat dielektrik suatu material. Sampel yang dieksfoliasi menggunakan HCl memiliki konduktivitas dan kapasitansi lebih rendah daripada sampel yang dieksfoliasi menggunakan aquadest, karena saat diberi medan listrik pemisahan muatan bebas kedua sisi dielektrik terhalang oleh gugus oksigen yang terinduksi dalam sampel, sebagaimana ditunjukkan pada spektra FTIR.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini pembuatan GO/rGO dari bulu ayam dilakukan dalam tiga tahap, yaitu pemanasan pada temperatur 250 dan 400 °C, dilanjutkan dengan proses eksfoliasi kimia menggunakan larutan HCl dengan konsentrasi 0, 0.5, 1, 1.5 dan 2 M selama 5 jam. Spektra difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel memiliki fasa karbon jenis rGO dengan puncak pada $2\theta \sim 25^\circ$ dan jarak antar bidang 0.348-0.353 nm. Ukuran kristal menurun pada konsentrasi HCl yang lebih tinggi yaitu 2.008 nm pada 0M dan 1.733 nm pada 2M. Spektra FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi C-O, C=C, C-OH yang diidentifikasi sebagai GO/rGO. Proses ekfoliasi menggunakan HCl menurunkan nilai konduktivitas dan kapasitansi sampel, dan nilai tertinggi didapatkan pada sampel tanpa HCl (GO-0 M) yaitu $\sim 10^{-5}$ S/m dan $\sim 10^{-7}$ F/m².

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya atas bantuan dana dari Direktorat Pendidikan Tinggi Keagamaan Islam Negeri (PTKIN) Kementerian Agama, melalui dana BOPTN 2021.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Khumalo M, Sithole B, Tesfaye T. 2020 Valorisation of waste chicken feathers: Optimisation of keratin extraction from waste chicken feathers by sodium bisulphite, sodium dodecyl sulphate and urea. *Journal of Environmental Management*. 262, 110329. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110329
- 2 Tuna A, Okumuş Y, Çelebi H, Seyhan AT. 2015 Thermochemical conversion of poultry chicken feather fibers of different colors into microporous fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115, 112–124. doi:10.1016/j.jaap.2015.07.008
- 3 Wang Q, Cao Q, Wang X, Jing B, Kuang H, Zhou L. 2013 A high-capacity carbon prepared from renewable chicken feather biopolymer for supercapacitors. *Journal of Power Sources* 225, 101–107. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.022
- 4 Muthukumaraswamy Rangaraj V, Achazhiyath Edathil A, Kadirvelayutham P, Banat F. 2020 Chicken feathers as an intrinsic source to develop ZnS/carbon composite for Li-ion battery anode material. *Materials Chemistry and Physics* 248, 122953. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122953
- 5 Ma B, Qiao X, Hou X, Yang Y. 2016 Pure keratin membrane and fibers from chicken feather. *International Journal of Biological Macromolecules* 89, 614–621. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.04.039
- 6 Alhamidi AA, Partuti T, Rachmawati D. 2019 Production Of Activated Carbon From Chicken Feather As An Alternative Hydrogen Storage. *Journal of Physics: Conference Series* 1376, 012034. doi:10.1088/1742-6596/1376/1/012034
- 7 Alahyaribeik S, Ullah A. 2020. Methods of keratin extraction from poultry feathers and their effects on antioxidant activity of extracted keratin. *International Journal of Biological Macromolecules* 148, 449–456. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.01.144
- 8 Hastuti E, Subhan A, Auwala A. 2020 Performance of carbon based on chicken feather with KOH activation as an anode for Li-ion batteries. *Materials Today: Proceedings* doi:10.1016/j.matpr.2020.11.429
- 9 Nandi D, Parameswaranpillai J, Siengchin S. 2021 Synthesis of three-dimensional graphene architectures from chicken feather and its unusual dimensional crossover in electronic conductivity. *Nano-Structures & Nano-Objects* 25, 100665. doi:10.1016/j.nanoso.2020.100665

- 10 Jaafar E, Kashif M, Sahari SK, Ngaini Z. 2018 Study on Morphological, Optical and Electrical Properties of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO). *MSF* 917, 112–116. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112
- 11 Miranda LF, Gomes PVC, de Almeida FJM, Andrade e Silva LG, Munhoz Junior AH, Masson TJ. 2019 Study of the Electrical Properties of rGO Obtained by Different GO Reduction Methods. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019* (eds B Li, J Li, S Ikhmayies, M Zhang, YE Kalay, JS Carpenter, J-Y Hwang, SN Monteiro, C Bai, JP Escobedo-Diaz, et al.), 773–785. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-030-05749-7_78
- 12 Gebreegziabher GG, Asemahegne AS, Ayele DW, Dhakshnamoorthy M, Kumar A. 2019 One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. *Materials Today Chemistry* 12, 233–239. doi:10.1016/j.mtchem.2019.02.003
- 13 Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, Jiricek P, Bieloshapka I. 2014 Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195, 145–154. doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003
- 14 Habte AT, Ayele DW. 2019 Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Advances in Materials Science and Engineering* 2019, 1–9. doi:10.1155/2019/5058163
- 15 Mawhinney DB, Jr JTY. 2001 FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation., 7.
- 16 Ren X, Li J, Tan X, Wang X. 2013 Comparative study of graphene oxide, activated carbon and carbon nanotubes as adsorbents for copper decontamination. *Dalton Trans.* 42, 5266. doi:10.1039/c3dt32969k
- 17 Tran, L. T., Tran, T. T. T., Le, H. N. T., Nguyen, Q. M., Nguyen, M. D., & Vu, T. H. T. (2019). Green synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using shikimic acid for supercapacitors. *J Chem Sci Eng*, 2(1), 45-52.
- 18 Boychuk VM, Kotsyubynsky VO, Bandura KhV, Yaremiy IP, Fedorchenko SV. 2019 Reduced Graphene Oxide Obtained by Hummers and Marcano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *j nanosci nanotechnol* 19, 7320–7329. doi:10.1166/jnn.2019.16712