

Biosintesis dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO dengan Ekstrak Rumput Laut Hijau *Caulerpa* sp.

Biosynthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles with Extract of Green Seaweed *Caulerpa* sp.

Rodiah Nurbayasari*, Nanda Saridewi & Shofwatunnisa

Pusat Penelitian dan Pengembangan Daya Saing Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan
Jl. KS Tubun, Petamburan VI, Slipi, Jakarta Pusat 10260

*Penulis untuk korespondensi, e-mail: rnurbayasari@gmail.com

Abstrak

Biosintesis dan karakterisasi nanopartikel ZnO dengan metode reduksi telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan menguji kemampuan ekstrak *Caulerpa* sp. sebagai agen pereduksi sekaligus penstabil. Tahap penelitian yaitu *Caulerpa* sp. segar yang dipanen dari Perairan Binuangeun, Banten dikeringkan kemudian dijadikan tepung. Tepung ekstrak *Caulerpa* sp. direaksikan dengan larutan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ sebagai prekursor dengan variasi konsentrasi 0,05; 0,1; dan 0,15 M dan pH larutan dikondisikan dengan penambahan larutan NaOH 0,1 M menjadi variasi 7, 8, dan 9. Selanjutnya nanopartikel ZnO yang dihasilkan dikarakterisasi meliputi analisis gugus fungsi menggunakan instrumen FTIR, morfologi permukaan dan distribusi partikel menggunakan instrumen SEM/EDS, mengetahui jenis fasa menggunakan instrumen XRD (X-ray Diffraction), dan ukuran serta distribusi ukuran partikel menggunakan instrumen PSA. Hasil penelitian menunjukkan biosintesis nanopartikel ZnO menggunakan ekstrak rumput laut hijau *Caulerpa* sp. telah berhasil dilakukan dengan kondisi optimum konsentrasi larutan prekursor adalah 0,15 M pada pH 8. Nanopartikel ZnO ini memiliki distribusi ukuran partikel yang relatif seragam dengan ukuran rata-rata partikel 370,72 nm. Berdasarkan hasil FTIR diketahui senyawa yang diduga berperan sebagai bioreduktor dan agen penstabil dalam sintesis nanopartikel ZnO adalah protein.

Kata kunci : Biosintesis, *Caulerpa* sp., nanopartikel ZnO

Abstract

Biosynthesis and characterization of ZnO Nanoparticles by the reduction method have been performed. This study aims to determine the ability of *Caulerpa* sp. as a reducing agent and stabilizer. Extract *Caulerpa* sp. was reacted with $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ solution in variation concentration of 0.05, 0.1, and 0.15 M and the pH of the solution was conditioned with NaOH 0.1 M added became 7, 8, 9. Characterization of ZnO nanoparticles was performed for functional group analysis (FTIR), surface morphology and particle distribution (SEM), knowing the phase type (XRD), and particle size and particle size (PSA). The result of phase analysis by XRD shows that the synthesis of ZnO nanoparticles using green seaweed extract *Caulerpa* sp. has been successfully performed with the formation of the optimum ZnO nanoparticles 0.15 M at pH 8. The ZnO nanoparticles had a relatively similar particle size distribution with an average particle size of 370.72 nm. Based on FTIR results it was known that the compound suspected to act as a bioreduktor and stabilizer agent in the synthesis of ZnO nanoparticles was a protein.

Keywords : Biosynthesis, *Caulerpa* sp., ZnO nanoparticles

Pendahuluan

Nanopartikel merupakan partikel dengan ukuran 1-100 nm. Materi pada skala ukuran ini, sifat fisika, kimia, dan biologi adalah berbeda sifatnya sebagai atom/molekul tunggal (Nagarajan & Hatton, 2008). Nanopartikel banyak dimanfaatkan pada bidang lingkungan, biomedis, perawatan kesehatan, pertanian, dan pangan, tekstil, industri, elektronika, serta energi (Tsuzuki, 2009). Sintesis nanopartikel yang dilakukan biasanya secara fisika dan kimiawi

namun kedua metode tersebut memiliki kelemahan, di antaranya memerlukan peralatan mahal, dilakukan dengan suhu tinggi, menggunakan bahan-bahan kimia beracun yang limbahnya berpotensi menjadi polutan bagi lingkungan (Kumar & Yadav, 2009; Parsons *et al.*, 2007; Tolaymat *et al.*, 2010).

Saat ini metode biosintesis atau *green synthesis* sedang dikembangkan sebagai alternatif pembuatan nanopartikel yang bersifat ramah lingkungan dan tetap menghasilkan nanopartikel dengan karakteristik yang

baik. Dalam proses biosintesis nanopartikel tersebut organisme yang memiliki peran adalah cyanobacteria, bakteri, *yeast*, *fungi*, diatoms, mikroalga, makroalga, dan ekstrak tanaman (Asmathunisha & Kathiresan, 2012; Iravani, 2011; Kharissova *et al.*, 2013; Mittal *et al.*, 2013; Sahayaraj, 2011; Sharma, 2015; Singh, 2015). Reduksi logam secara biologis dengan ekstrak tanaman telah dikenal sejak awal 1900-an (Mittal *et al.*, 2013). Biosintesis nanopartikel ZnO dengan ekstrak tanaman sudah banyak dilakukan di antaranya menggunakan *Aloe vera* yang menghasilkan nanopartikel ZnO dengan ukuran 45 nm berbentuk *spherical*, dengan *Camellian sinensis* (daun teh) oleh Senthilkumar and Sivakumar (2014) dan menghasilkan nanopartikel dengan rata-rata ukuran 16 nm yang berbentuk *hexagonal*, dengan ekstrak buah *Borassur flabellifer* oleh Vimala *et al.* (2012) menghasilkan nanopartikel dengan ukuran rata-rata 55 nm berbentuk *rod*.

Penelitian material nano yang difokuskan pada senyawa semikonduktor oksida logam salah satunya adalah seng oksida (*zinc oxide*, ZnO). ZnO memiliki stabilitas kimia dan termal yang tinggi, dengan energi celah pita yang besar yaitu 3,37 eV (Vaseem *et al.*, 2010). ZnO memperlihatkan sifat-sifat optik akustik, dan kelistrikan yang menarik dan memiliki sejumlah potensi aplikasi dalam bidang elektronik, optoelektronik, dan sensor. ZnO sangat potensial sebagai elektroda transparan dalam teknologi fotovoltai, piranti elektroluminisens, dan material untuk piranti pemancar ultraviolet (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

Ekstrak tanaman yang digunakan dapat berperan baik sebagai reduktor, stabilisator maupun sebagai *capping agent* dalam pembuatan nanopartikel (Iravani, 2011; Mittal *et al.*, 2013). Senyawa yang kemungkinan berperan sebagai agen pereduksi dalam perubahan garam metal (prekursor) menjadi logam atau nanopartikel logam secara *green synthesis* antara lain merupakan kombinasi dari biomolekul yang terdapat dalam ekstrak tanaman seperti enzim, protein, asam amino, asam lemak, vitamin, mineral, polisakarida sulfat, asam organik seperti asam sitrat, senyawa metabolit sekunder seperti senyawa fenolik, karbohidrat, flavonoid, flavonon, terpenoid, polifenol, fenolik, alkaloid, tanin, gugus karbonil, amina, amida, pigmen dan agen pereduksi lainnya (Iravani, 2011; Asmathunisha & Kathiresan, 2012; Madhumita *et al.*, 2015; Singh, 2015). Agen pereduksi, penstabil sekaligus sebagai *capping agent* yang berperan dalam proses sintesis nanopartikel oleh beberapa makroalga yaitu protein pada *Caulerpa racemosa* (Kathiraven *et al.*, 2015) dan *Ulva lactuca* (Devi & Bhimba, 2012), polisakarida sulfat pada *Sargassum muticum* (Azizi *et al.*,

2014), asam amino, asam lemak, vitamin, mineral, senyawa fenolik, dan karbohidrat pada *Gracilaria sp.* (Kumar & Yadav, 2013), gugus asam karboksilat dan gugus hidroksil pada *Turbinaria conoides* (Vijayan *et al.*, 2014). Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan mengenai potensi rumput laut hijau *Caulerpa sp.* sebagai agen pereduksi, penstabil sekaligus *capping agent*, dan manfaat dari nanopartikel ZnO pada bidang pangan maka dilakukan penelitian biosintesis nanopartikel ZnO dari *Caulerpa sp.* dengan metode reduksi dan mengkaji kemampuan *Caulerpa sp.* tersebut sebagai agen pereduksi sekaligus penstabil.

Bahan dan Metode

Bahan

Bahan utama yang digunakan pada penelitian adalah rumput laut hijau *Caulerpa sp.* segar yang dipanen dari Perairan Binuangeun, Banten. Kemudian *Caulerpa sp.* dibawa ke laboratorium Pusat Penelitian dan Pengembangan Daya Saing Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan di Jakarta. Di laboratorium, *Caulerpa sp.* dicuci kembali sampai bersih dan dikeringkan menggunakan oven bersuhu 60 °C selama satu minggu. Selanjutnya *Caulerpa sp.* digiling hingga menjadi tepung. Bahan kimia yang digunakan saat sintesis adalah $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, NaOH, HCl, dan air deionisasi. Bahan kimia analisis yaitu ZnO Sigma Aldrich, KBr, dan etanol.

Peralatan yang digunakan adalah *coolbox*, *hammer mill*, *hot plate*, *freeze dryer*, pH meter, *oven vacuum*, dan *furnace*. Peralatan analisa meliputi: instrumentasi *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR) Spectrophotometers Perkin Elmer untuk analisa struktur kimia, *Particle Size Analyzer* (PSA) Beckman Coulter mengukur distribusi ukuran partikel, SEM/EDS (*Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy*) Jeol menganalisa morfologi, dan *X-ray Diffraction* (XRD) Shimadzu XRD-7000 Maxima untuk analisa kristalinitas. Instrumen XRD yang digunakan terdapat pada laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Metode

Ekstraksi simplisia

Tepung *Caulerpa sp.* sebanyak 10 g ditambahkan 100 mL air distilasi dan dipanaskan hingga 100 °C selama 25 menit. Kemudian larutan disaring menggunakan kertas saring Whatman 41 (Azizi *et al.*, 2014) hingga diperoleh ekstrak *Caulerpa sp.*. Sebagian ekstrak disimpan dalam penyimpanan suhu dingin sampai digunakan lebih lanjut. Dan sebagian lagi dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer* untuk dianalisis struktur kimia menggunakan FTIR.

Biointesis nanopartikel ZnO

Ekstrak *Caulerpa* sp. sebanyak 10 mL ditambahkan 90 mL larutan Zn(CH₃COO)₂·2H₂O sebagai prekursor. Konsentrasi prekursor divariasikan 0,05; 0,1; dan 0,15 M. Larutan dipanaskan pada suhu 70 °C selama 1 jam dalam *aqueous bath system* dengan pengadukan konstan. Kemudian pH larutan divariasikan menjadi 7, 8, dan 9 dengan penambahan larutan NaOH 0,1 M dan tetap diaduk selama 1 jam sehingga membentuk koloid nanopartikel ZnO. Produk padatan berwarna putih pucat yang terbentuk dikumpulkan melalui sentrifugasi pada suhu 25 °C dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit dan dicuci secara hati-hati dengan air deionisasi lalu dikeringkan pada suhu 100 °C dengan oven semalaman. Nanopartikel ZnO murni diperoleh melalui proses kalsinasi. Padatan dimasukkan ke *furnace* pada suhu 450 °C selama 4 jam (Azizi *et al.*, 2014; Nagarajan & Hatton, 2013). Kode sampel yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kode sampel dengan variasi konsentrasi Zn(CH₃COO)₂·2H₂O dan pH.

Konsentrasi (M)	pH	Kode Sampel
0,05	7	1.1
0,05	8	1.2
0,05	9	1.3
0,1	7	2.1
0,1	8	2.2
0,1	9	2.3
0,15	7	3.1
0,15	8	3.2
0,15	9	3.3

Karakterisasi Nanopartikel ZnO

Analisa gugus fungsi menggunakan instrumen FTIR

Analisa gugus fungsi menggunakan FTIR dilakukan pada hasil ekstraksi *Caulerpa* sp. dan koloid nanopartikel ZnO yang telah dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer*. Sampel sebanyak 1 - 2 mg ditimbang dan ditambahkan KBr sebanyak 100 - 200 mg lalu campuran digerus hingga halus. Perbandingan sampel KBr 1:100 terhadap sampel. Campuran nanopartikel ZnO tersebut di-press pada tekanan 7 - 8 ton selama 10 - 15 menit sampai terbentuk *disk* yang transparan. Disk kemudian dimasukkan ke FITR untuk di-*scan* (ASTM D-6348). Setiap *disk* KBr di-*scan* pada bilangan gelombang 500–4000 cm⁻¹ (Vimala *et al.*, 2014).

Penetapan ukuran dan distribusi ukuran partikel nanopartikel ZnO menggunakan instrumen PSA

Metode yang digunakan adalah metode basah dengan menggunakan etanol sebagai medium pendispersi.

Sampel nanopartikel ZnO dilarutkan dalam etanol hingga konsentrasi membentuk emulsi. Larutan dihomogenkan dan dimasukkan dalam kuvet. Kuvet yang telah berisi emulsi dianalisa dengan instrumen PSA. Distribusi ukuran dalam sampel terukur melalui grafik yang dihasilkan (ASTM D422-63 2007).

Penentuan jenis fasa dan ukuran kristal menggunakan instrumen XRD

Analisa instrumen XRD menghasilkan dua tipe data, yaitu kualitatif dan kuantitatif. Dengan mengetahui posisi 2θ pada tiap puncak yang terdeteksi oleh XRD dan membandingkannya dengan ICDD (*International Center for Diffraction Data*) ataupun COD (*Crystallography Open Database*) (Ohara *et al.*, 2012). Data hasil analisa diolah menggunakan program *Match! 3*.

Pengujian XRD bertujuan untuk mengetahui kecenderungan yang terjadi pada kristalinitas dengan pengaruh perbedaan pH dan konsentrasi prekursor. Perhitungan nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*) dilakukan dengan menggunakan rumus (Nurmawati, 2007):

$$B = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1)$$

dimana: B adalah FWHM
2θ adalah sudut Bragg yang terbaca oleh mesin XRD

Peningkatan nilai kristalinitas diindikasikan dengan menurunnya nilai FWHM pada sampel (Ramahdita, 2011).

Nanopartikel ZnO yang dihasilkan dicetak pada cetakan alumunium yang merupakan cetakan standar untuk analisis XRD berukuran 20x10 mm dan tebal 1 mm. Pengukuran pola difraksi pada 2 yaitu 2-10 derajat dengan kondisi pengoperasian 40 kV dan 30 mA menggunakan radiasi monokromatik Cu Kα (λ = 1.54056 Å).

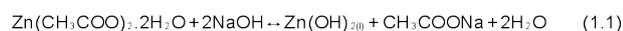
Pengamatan bentuk nanopartikel ZnO dengan instrumen SEM-EDS

Sampel diletakkan pada *chamber* berukuran 80x100x35 mm dengan diameter 200 mm yang telah dilapisi selotip karbon dan dimasukkan dalam *smart couter* untuk dilakukan *coating*. *Chamber* kemudian dimasukkan ke *specimen holder* pada SEM. Sampel diamati menggunakan SEM dengan tegangan 20 kV, perbesaran 3.000 kali untuk morfologi permukaan dan penentuan komposisi kimia oleh EDS (Abdullah *et al.*, 2008).

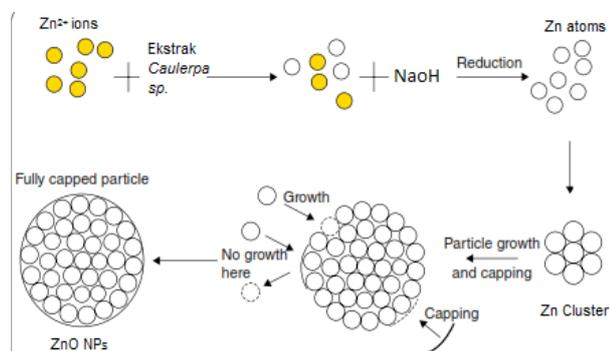
Hasil dan Pembahasan

Sintesis nanopartikel ZnO

Proses pembentukan ZnO selama proses sintesis berlangsung terjadi melalui mekanisme reaksi antara larutan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dengan rumput laut *Caulerpa* sp. dan NaOH. Reaksi larutan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dan NaOH menghasilkan $Zn(OH)_2$, CH_3COONa dan H_2O (reaksi 1.1). Pembentukan $Zn(OH)_2$ diawali dengan terbentuknya larutan keruh yang transparan. Larutan keruh dan transparan kemudian berubah menjadi putih susu dan membentuk suatu koloid. Koloid terbentuk ketika Zn^{2+} dan OH^- mencapai angka kritikal kelarutan (reaksi 1.2). Sementara itu, kelebihan ion OH^- akan bereaksi dengan $Zn(OH)_2$ membentuk kompleks $Zn(OH)_4^{2-}$ (reaksi 1.3). Dengan adanya H_2O dan energi yang diberikan ketika larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*, $Zn(OH)_4^{2-}$ terdisosiasi kembali membentuk ion Zn^{2+} dan OH^- seperti pada reaksi (4.3) yang selanjutnya membentuk ZnO (reaksi 1.4), melalui proses reduksi ion Zn^{2+} menjadi Zn^0 oleh gugus fungsi yang berasal dari *Caulerpa* sp. Reaksi secara kimiawi yang terjadi pada proses pencampuran $Zn(CH_3COO)_2$ dan NaOH tersebut dapat dilihat pada persamaan berikut (Wang *et al.*, 2011; Xiulan *et al.*, 2010) :



Mekanisme proses reaksi dan pembentukan nanopartikel ZnO secara keseluruhan dapat dilihat pada Gambar 2. Dalam biosintesis nanopartikel ZnO rumput laut *Caulerpa* sp. berperan sebagai reduktor sekaligus sebagai agen penstabil dan *capping agent*.



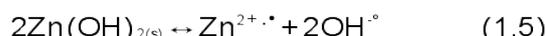
Gambar 1. Mekanisme proses reaksi reduksi dan pembentukan nanopartikel ZnO (Krishna *et al.*, 2012).

Komponen biologi yang terkandung dalam ekstrak rumput laut *Caulerpa* sp. dengan bantuan NaOH

mereduksi ion-ion Zn^{2+} menjadi atom Zn^0 . Selanjutnya atom-atom Zn^0 bergabung membentuk kluster Zn^0 . Lalu terjadi pertumbuhan partikel dimana laju pertumbuhan ini mempengaruhi ukuran partikel. Gugus fungsi dari komponen biologi *Caulerpa* sp. berinteraksi dengan permukaan zink dan menyelubungi kluster Zn^0 yang terbentuk atau biasa disebut '*capping*' sehingga tidak terjadi agregasi antar kluster Zn^0 dan membentuk nanopartikel ZnO yang stabil. Gugus hidroksi turut berperan untuk mengikat kluster Zn^0 sehingga permukaan partikel diselubungi oleh ion-ion yang bermuatan negatif yang mengakibatkan adanya gaya tolak-menolak antar muatan sejenis sehingga dapat mencegah terjadinya agregasi antar nanopartikel (Tournebize *et al.*, 2012).

Pengeringan koloid nanopartikel ZnO pada suhu 100 °C menyebabkan terjadi reaksi dehidrasi yaitu pelepasan molekul hidrat yang dilepaskan ke lingkungan berupa uap air. Sementara itu, $Zn(OH)_2$ belum sepenuhnya mengalami dekomposisi. Pada penelitian sebelumnya, dilaporkan $Zn(OH)_2$ mengalami dekomposisi pada temperatur di atas 125 °C (Zhou *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2007).

Proses kalsinasi pada suhu 450 °C, temperatur yang tinggi memberikan energi pendorong yang cukup untuk memutus ikatan antara Zn dan OH ($HO \bullet Zn \bullet OH$) yang ada pada permukaan atau intersisi ZnO untuk membentuk radikal $Zn^{2+ \cdot} + OH^{\cdot}$ yang selanjutnya terjadi penyusunan ulang dan pembentukan nanopartikel (reaksi 1.5 dan 1.6) (Zhou *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2007). Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan senyawa-senyawa lain seperti natrium asetat, natrium hidroksida maupun seng asetat untuk meningkatkan kristalinitas nanopartikel ZnO. Persamaan reaksi saat proses kalsinasi adalah sebagai berikut:

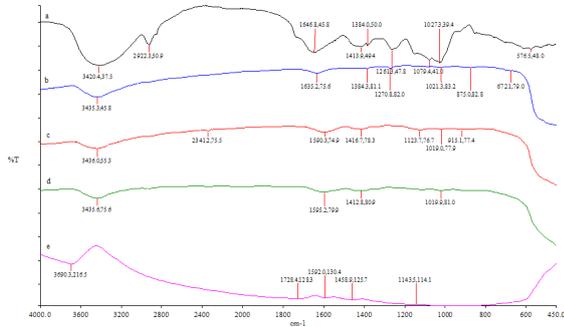


Karakterisasi Nanopartikel ZnO

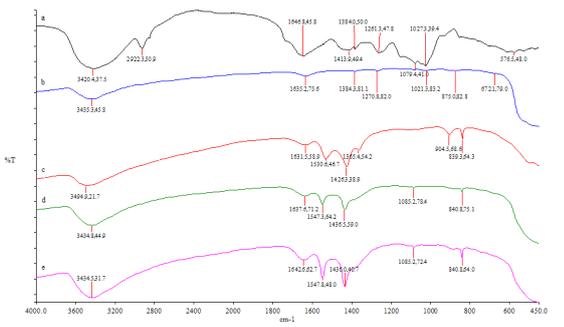
Analisa gugus fungsi

Spektrum FTIR *Caulerpa* sp. pada Gambar 2 menunjukkan posisi puncak utama pada 3420, 2922, 1646, 1413, 1384, 1261, 1079, 1027 and 576 cm^{-1} . Keberadaan peak pada 3420 cm^{-1} merupakan gugus O-H pada polifenol atau protein/enzim atau polisakarida (Song *et al.*, 2009; Susanto *et al.*, 2009). Peak 2922 cm^{-1} menunjukkan CH-*stretching* poliol. Pita tajam yang diamati pada 1646 cm^{-1} merupakan kemungkinan dari adanya C=C-*stretching* cincin aromatik. Peak 1384 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C=O-*stretching* asam karboksilat. Posisi pita pada 1079 dan 1027 cm^{-1} merupakan vibrasi C-N *stretching* pada amina alifatik (Kathiraven, 2015;

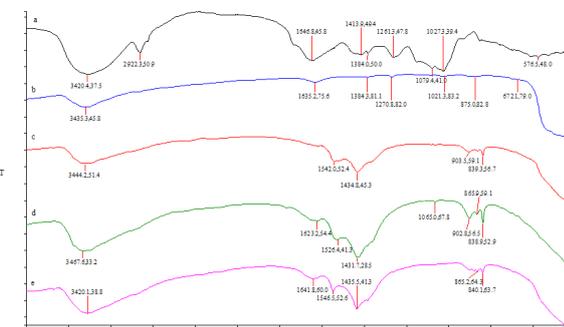
Sangeetha, 2011 dalam Elumalai *et al.*, 2011). Pita-pita tersebut mengindikasikan poliol (asam fenolik dan flavonoid), terpenoid, dan senyawa protein yang melimpah pada ekstrak rumput laut *Caulerpa* sp.



Gambar 2. Spektrum FTIR ekstrak *Caulerpa* sp. (a), standar ZnO (b), ZnO NPs dengan Prekursor 0,05 M pada pH (c) 7, (d) 8, dan (e) 9.



Gambar 3. Spektrum FTIR ekstrak *Caulerpa* sp. (a), standar ZnO (b), ZnO NPs dengan Prekursor 0,1 M pada pH (c) 7, (d) 8, dan (e) 9.



Gambar 4. Spektrum FTIR ekstrak *Caulerpa* sp. (a), standar ZnO (b), ZnO NPs dengan Prekursor 0,15 M pada pH (c) 7, (d) 8, dan (e) 9.

Perbandingan spektrum FTIR nanopartikel ZnO sintesis pada Gambar 2, 3, dan 4 menunjukkan adanya perbedaan %T yang besar pada pita penyerapan 1700-1500 cm⁻¹ dibandingkan dengan nanopartikel ZnO standar/komersial. Pita penyerapan 1650 hingga 1560 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus amina. Puncak lebar yang terpusat pada 3400 - 3600 cm⁻¹ berhubungan dengan gugus -OH dari H₂O, menunjukkan keberadaan air yang terabsorb pada permukaan ZnO. Hilangnya pita penyerapan 2922 cm⁻¹ pada spektrum FTIR ekstrak *Caulerpa* sp. menunjukkan adanya dugaan reaksi yang terjadi saat proses bioreduksi.

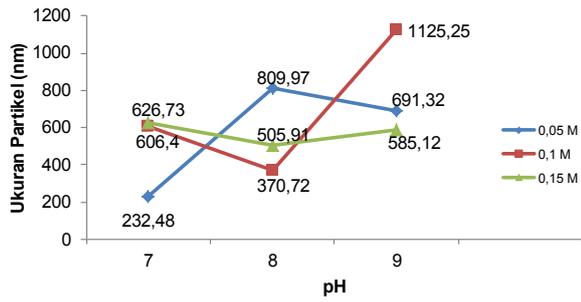
Pergeseran pita pada spektrum FTIR nanopartikel ZnO dari seluruh sampel mengindikasikan adanya keterlibatan poliol, terpenoid, dan protein yang memiliki gugus fungsi seperti amina, alkohol, dan asam karboksilat selama proses bioreduksi. Terpenoid memiliki sifat yang tidak mudah larut dalam air. Oleh karena itu diduga terpenoid tidak berada diantara gugus utama yang terlibat dalam reaksi bioreduksi. Peletiri *et al.* (2012) melaporkan jika protein terlibat dalam proses reduksi Zn²⁺ menjadi Zn⁰. Dan sebagaimana diketahui rumput laut *Caulerpa* sp. mengandung protein sebesar 10,7% (Merdekawati, 2009).

Kestabilan nanopartikel ZnO dapat dipengaruhi oleh gugus amino bebas yang berinteraksi dengan permukaan zink. Gugus fungsi seperti -CO-C-, -C-O- dan -C=C- merupakan turunan dari senyawa heterokompleks yang merupakan turunan dari protein yang terkandung pada ekstrak *Caulerpa* sp. dan berfungsi sebagai *capping agent* dalam sintesis nanopartikel ZnO (Peletiri *et al.*, 2012). Di samping itu senyawa yang juga berperan dalam mereduksi Zn²⁺ adalah senyawa yang mudah larut dalam air seperti asam fenolik dan senyawa flavonoid. Namun mekanisme dalam pembentukan nanopartikel ZnO melalui metode *green synthesis* belum dapat dikonfirmasi secara pasti.

Penggunaan spektrum inframerah untuk penentuan struktur senyawa organik berada pada *range* antara 650 - 4.000 cm⁻¹ dan diketahui spektrum FTIR untuk ZnO dari hasil penelitian sebelumnya adalah 514 hingga 442 cm⁻¹ (Kundu, 2014), 457 cm⁻¹ (Elumalai *et al.*, 2011) dan 528 cm⁻¹ (Sangeetha *et al.*, 2015). Pada hasil analisa gugus fungsi, tidak ada pita penyerapan untuk ZnO pada seluruh sampel. Namun secara kualitatif sampel dianalisa lebih lanjut mengenai pola difraksi menggunakan instrumen XRD.

Analisa distribusi ukuran partikel nanopartikel ZnO

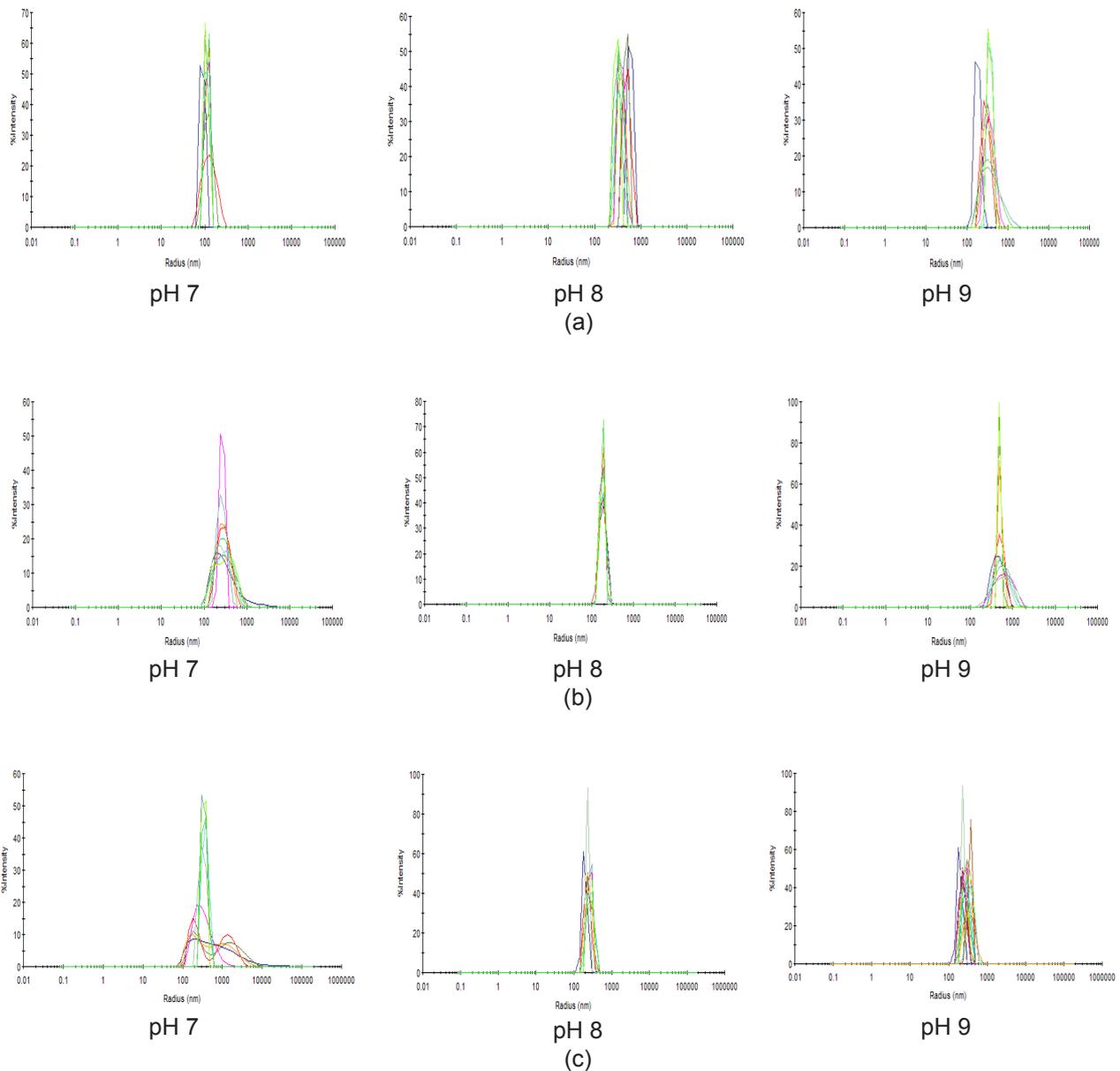
Analisa distribusi ukuran partikel menggunakan etanol sebagai dispersan. Hasil ukuran partikel sampel nanopartikel ZnO dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Perbandingan ukuran partikel ZnO dengan variasi konsentrasi dan pH.

Pada Gambar 5. diketahui nilai ukuran partikel tidak memiliki kurva yang linier, sehingga tidak dapat dipelajari pengaruh variasi pH terhadap ukuran partikel yang dihasilkan. Ukuran rata-rata partikel terkecil sebesar 232,48 nm pada nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,05 M dan pH 7. Sedangkan ukuran rata-rata partikel terbesar adalah 1125,25 nm pada nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,1 M dan pH 9.

Berdasarkan hasil ukuran partikel yang diperoleh, dapat diketahui bahwa sistem koloid nanopartikel ZnO cenderung kurang stabil sehingga ukuran rata-rata nanopartikel ZnO dengan variasi konsentrasi



Gambar 6. Kurva distribusi nanopartikel ZnO a) 0,05 M, b) 0,1 M, dan (c) 0,15 M.

dan pH yang terbentuk belum berukuran nano yaitu di bawah 100 nm. Hal ini diduga karena efektivitas rumput laut *Caulerpa* sp. yang berperan sebagai agen penstabil masih rendah. Menurut Dumur *et al.* (2011) diperlukan penstabil yang kuat untuk dapat mencegah agregasi sehingga dapat membatasi pertumbuhan kluster sehingga kluster Zn⁰ yang terbentuk tidak tumbuh menjadi ukuran yang lebih besar dan tetap berukuran nano. Ion Zn²⁺ bersifat saling tolak-menolak antar sesamanya ketika berada dalam bentuk ionnya karena pengaruh muatan sejenis. Namun setelah direduksi menjadi Zn⁰ maka muatan atom Zn menjadi netral sehingga memungkinkan antar atom Zn saling mendekat dan berinteraksi satu sama lain melalui ikatan antar logam membentuk suatu kluster yang berukuran nano.

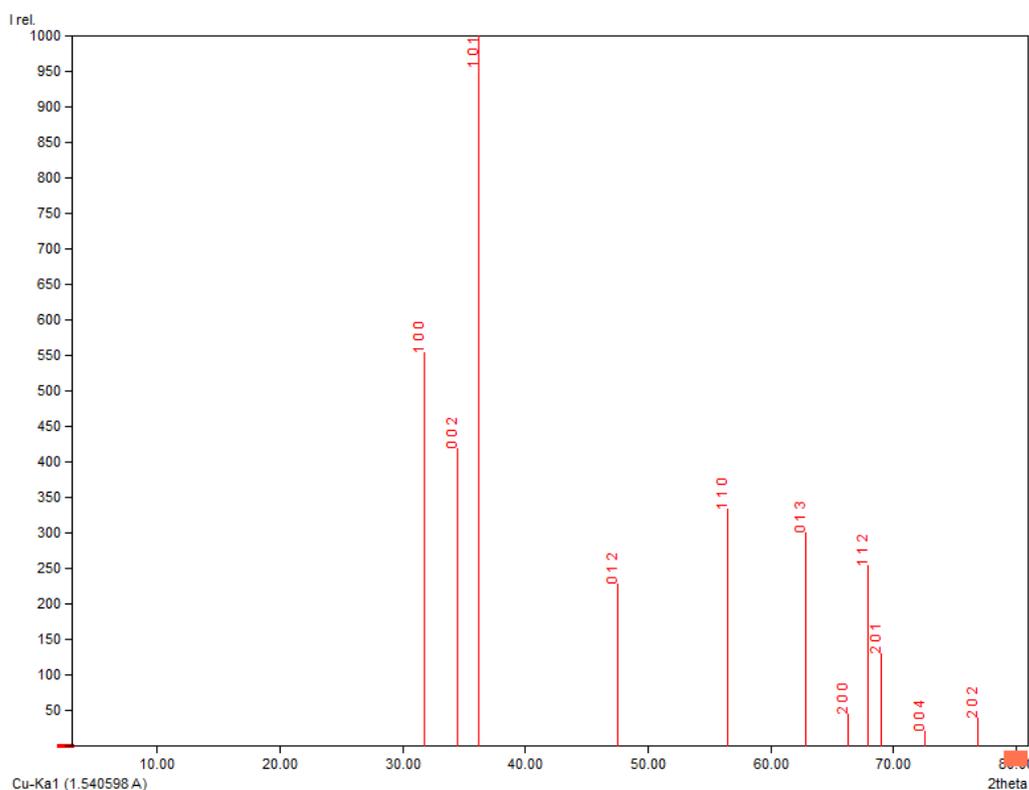
Selain ukuran partikel hasil analisa PSA juga mengindikasikan distribusi dan keseragaman partikel yang ditunjukkan oleh Gambar 6. Semakin sempit distribusi penyebaran ukuran partikel maka homogenitas partikel semakin baik. Meskipun nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn²⁺ 0,05 M dan pH 7 memiliki ukuran rata-rata paling kecil, namun jika ditinjau dari kurva distribusi ukuran partikel, nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn²⁺ 0,1 M dan pH 8 memiliki distribusi ukuran partikel yang paling baik dikarenakan keseragaman ukuran partikel

yang homogen dengan ukuran rata-rata partikel yaitu 370,72 nm.

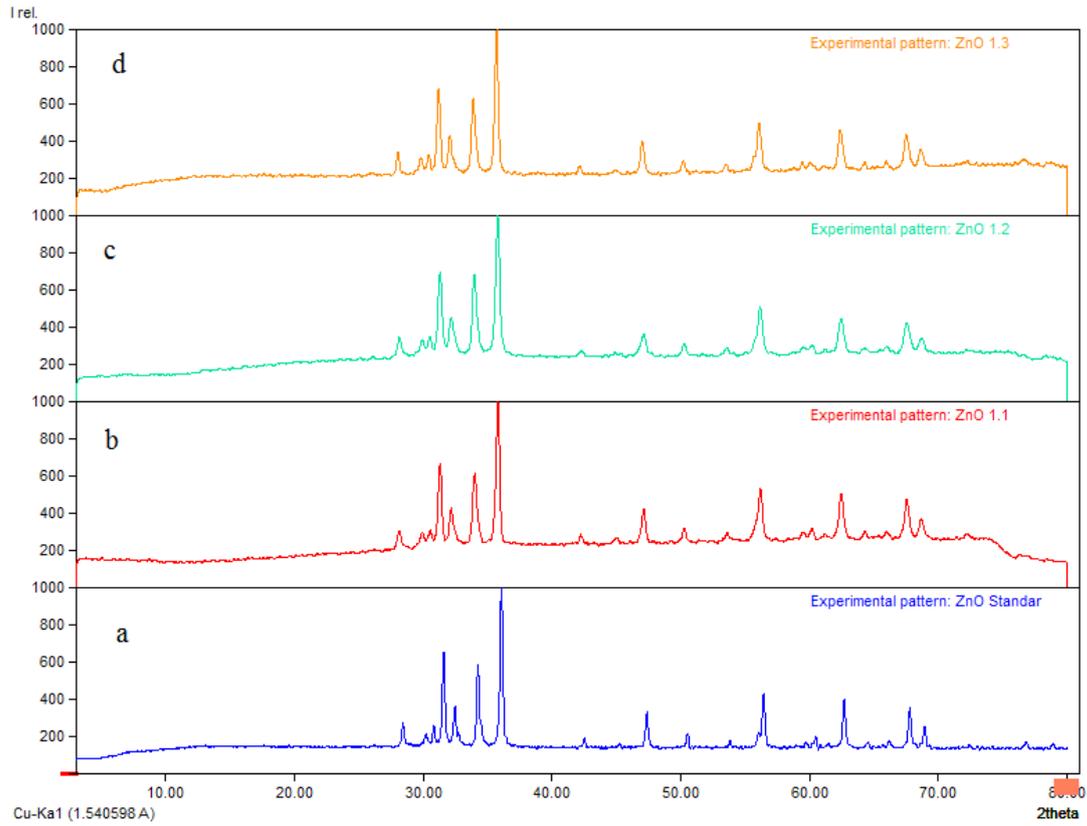
Hal tersebut diduga karena pH mempengaruhi distribusi ukuran partikel yang dihasilkan. Kemampuan berbagai gugus fungsi untuk mereduksi berkurang dengan adanya konsentrasi H⁺ yang tinggi pada kondisi pH rendah. Namun saat pH ditingkatkan kemampuan berbagai gugus fungsi sebagai pereduksi meningkat sehingga meningkatkan kestabilan serta mencegah terjadinya aglomerasi seiring dengan meningkatnya ion OH⁻ (Sharma, 2015). Ukuran partikel merupakan karakteristik paling penting dalam sistem nanopartikel karena menentukan distribusi *in vivo*, toksisitas, dan kemampuan *targeting*. Selain itu ukuran partikel mempengaruhi *drug loading*, *drug release*, dan kestabilan sistem nanopartikel (Mohanraj and Cheng, 2007).

Penentuan jenis fasa dan ukuran kristal

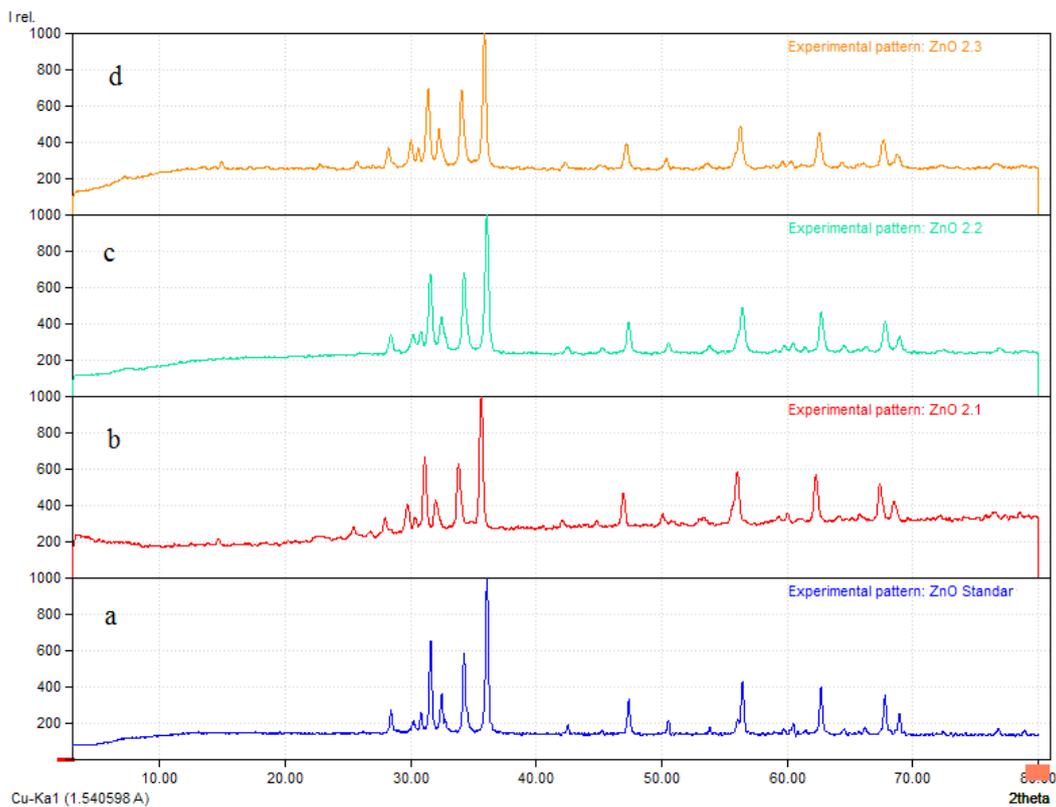
Hasil analisa XRD diolah menggunakan program *Match! 3* dan diperoleh nilai 2θ untuk seluruh sampel yang sesuai dengan kristal ZnO. Data yang telah diolah dapat dilihat pada Gambar 7, 8, dan 9. Selanjutnya data tersebut dikonfirmasi dengan data *Crystallography Open Database* (COD) sebagai referensi *database* kisi kristal seperti yang terlihat pada Gambar 10.



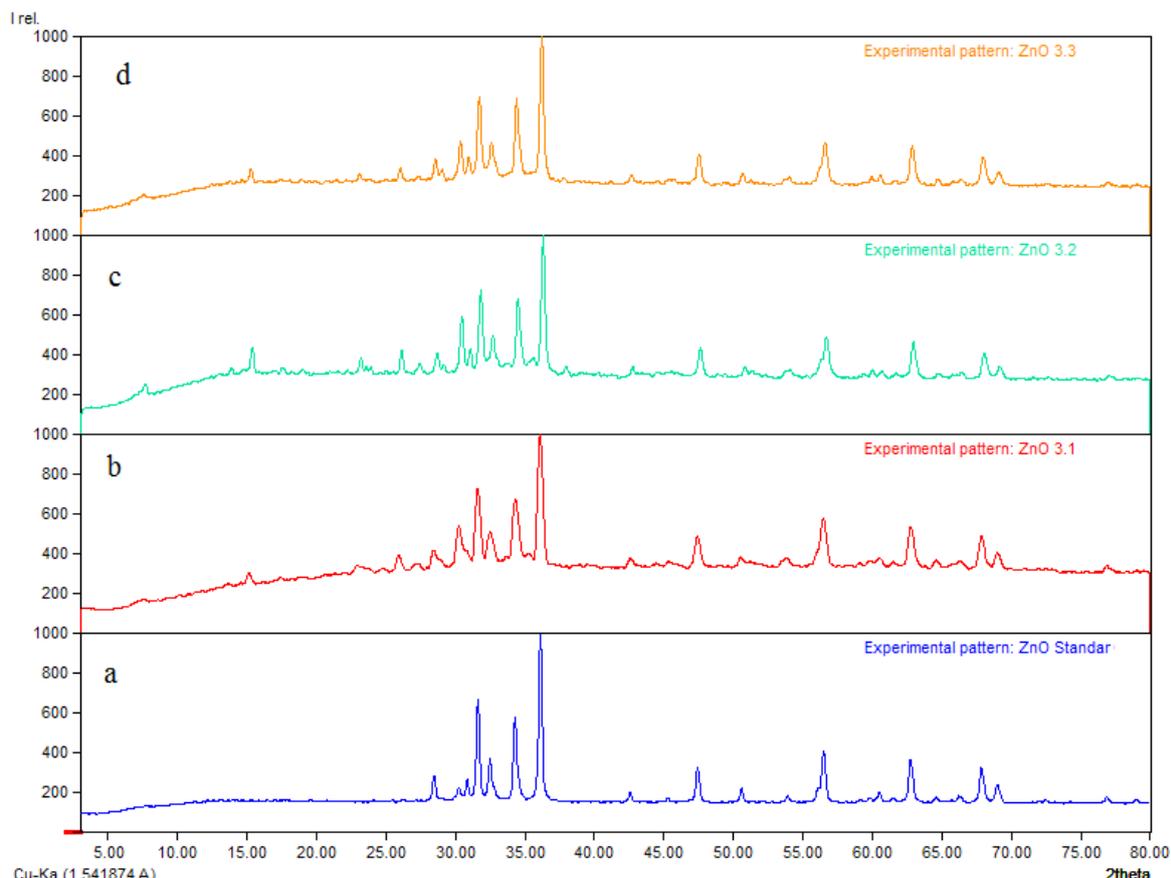
Gambar 7. Grafik XRD ZnO wurtzite data *Crystallography Open Database* (COD) pada Program *Match! 3* No. [96-901-1663].



Gambar 8. Pola Difraksi ZnO NPs standar (a) dan ZnO NPs dengan Prekursor 0,05 M pada pH (b) 7, (c) 8, dan (d) 9.



Gambar 9. Pola Difraksi ZnO NPs standar (a) dan ZnO NPs dengan Prekursor 0,1 M pada pH (b) 7, (c) 8, dan (d) 9.



Gambar 10. Pola Difraksi ZnO NPs standar (a) dan ZnO NPs dengan Prekursor 0,15 M pada pH (b) 7, (c) 8, dan (d) 9.

Hasil analisa dengan instrument XRD seluruh sampel memiliki puncak pada nilai sudut (2θ) yang hampir sama. Seluruh sampel tersebut telah menunjukkan adanya struktur Kristal ZnO *wurtzite* dengan bentuk *hexagonal*. Puncak pertama berada pada sudut 2θ sebesar 31,77 menunjukkan adanya intensitas kristalit nanopartikel ZnO dengan arah (100). Pada puncak kedua didapatkan orientasi kristal (002) pada sudut antara 34,44. Orientasi kristal dengan intensitas terbesar untuk adalah (101) pada sudut 36,26. Puncak lain yang mengindikasikan terbentuknya nanopartikel ZnO berdasarkan program *Match! 3* adalah (012),

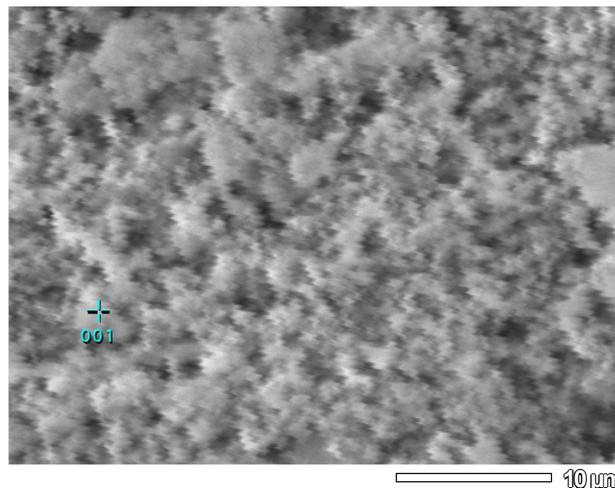
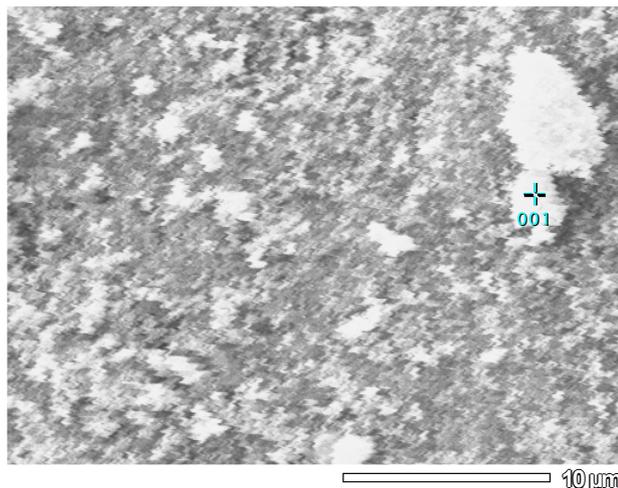
Tabel 2. Nilai 2θ kristal *wurtzite* ZnO 0,15 M dan pH 8 dengan orientasi kisi kristal yang berbeda-beda hasil deteksi program *Match! 3*.

2θ (°)	Arah
31,77	(100)
34,44	(002)
36,26	(101)
47,56	(012)
56,61	(110)
62,88	(013)
67,96	(112)
69,08	(201)
76,92	(004)

(110), (013), (112), (201) dan (004) pada sudut 47,56, 56,61, 62,88, 67,96, 69,08, dan 76,92. Nilai dari sudut terdeteksi dengan arah kisi kristal nanopartikel ZnO 0,15 M pH 8 dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil data menunjukkan sampel dengan nilai FWHM terendah yaitu nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,15 M pada pH 9 (3.3) sebesar 0,116 dan 0,15 M pada pH 8 (3.2) 0,149 kemudian nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,1 M pada pH 7 (2.1) yaitu 0,150. Data FWHM yang dihitung dari pola difraksi XRD pada seluruh sampel ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan nilai FWHM pada enam puncak utama difraksi XRD pada sampel dengan variasi.

Sampel	Rata-rata FWHM (°)
Standar	0,116
1.1	0,163
1.2	0,162
1.3	0,161
2.1	0,150
2.2	0,158
2.3	0,161
3.1	0,220
3.2	0,149
3.3	0,116



Gambar 11. Bentuk nanopartikel ZnO berdasarkan SEM dengan perbesaran 3000x: ZnO a) 0,05 M dan pH 8, b) 0,15 M dan pH 8.

Berdasarkan Tabel 3. dapat diamati dengan meningkatnya konsentrasi Zn^{2+} nilai FWHM puncak cenderung menurun. Hal ini diduga peningkatan konsentrasi dapat menyebabkan kristalinitas ZnO meningkat. Menurut Yadav (2008) kenaikan konsentrasi menjadi faktor penting dalam pertumbuhan kristal ZnO dikarenakan dengan semakin tinggi konsentrasi maka Zn^{2+} mengalami hidrolisis yang cepat dan mengakibatkan distribusi ion Zn^{2+} terhadap substrat juga cepat.

Pengamatan bentuk nanopartikel ZnO dengan SEM-EDS

Hasil analisis data menggunakan SEM tidak dapat digunakan untuk mengetahui bentuk nanopartikel ZnO. Morfologi permukaan sampel juga tidak dapat diidentifikasi karena pembesaran foto yang dilakukan tidak maksimal (Gambar 11.). Pada Gambar tersebut dapat terlihat adanya distribusi partikel yang tidak merata. Dikarenakan adanya agregasi sehingga menyebabkan ukuran partikel meningkat. Hal ini didukung dengan data hasil analisa PSA dimana ukuran partikel terbesar yaitu 1125,25 nm pada nanopartikel ZnO konsentrasi Zn^{2+} 0,1 M pH 9.

Berdasarkan data EDS yang dihasilkan pada Tabel 4 komposisi % Massa Zn terbesar ada pada nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,05 M dan pH 8 yaitu 98,45% lalu dilanjut dengan nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,15 M dan pH 8 yaitu 94,63%. Namun yang mendekati komposisi % massa Zn standar yaitu sebesar 91,09% adalah konsentrasi Zn^{2+} 0,15 M dan pH 8. Besar komposisi massa Zn menunjukkan bahwa unsur Zn yang dihasilkan lebih banyak pada kedua sampel tersebut. Hasil ini mendukung data XRD dimana nanopartikel ZnO dengan konsentrasi Zn^{2+} 0,15 M dan pH 8 memiliki

kristalinitas paling baik.

Tabel 4. Komposisi % Massa Zn dan O.

Konsentrasi prekursor dan pH Sampel ZnO	Komposisi % Massa Zn	Komposisi % Massa O
Standar	91,09	8,91
1.1	67,61	32,39
1.2	98,45	1,55
1.3	62,74	37,26
2.1	62,02	37,98
2.2	77,51	22,49
2.3	56,86	43,14
3.1	82,74	17,26
3.2	94,63	5,37
3.3	31,25	68,75

Kesimpulan

Sintesis nanopartikel ZnO menggunakan ekstrak rumput laut hijau *Caulerpa* sp. telah berhasil dilakukan. Senyawa yang diduga berperan sebagai bioreduktor dan agen penstabil dalam sintesis nanopartikel ZnO adalah protein. Konsentrasi prekursor $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dan variasi pH dalam proses pembentukan nanopartikel ZnO yang optimum berdasarkan kristalinitas nanopartikel dan komposisi unsur mendekati ZnO standar adalah 0,15 M dan pH 8.

Saran

Penelitian lebih lanjut diperlukan untuk mendapatkan ZnO dengan ukuran partikel sesuai kriteria nanopartikel yaitu di bawah 100 nm dan seragam.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan ke Pusat Penelitian dan Pengembangan Daya Saing Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan untuk dana penelitian dan fasilitas laboratorium yang telah diberikan, Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta, Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA UGM, dan pihak-pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Daftar Pustaka

- Abdullah, M., Khairurrijal. 2009. Review : Karakterisasi nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*. 2.
- Abdullah, M., Y. Virgus, Nirmin & Khairurrijal. 2008. Review : Sintesis nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*. 2.
- Asmathunisha, N. & K. Kathiresan. 2012. Biointerfaces A review on biosynthesis of nanoparticles by marine organisms. *Colloids and Surfaces B*. 103: 283-287.
- Azizi, S., M.B. Ahmad, F. Namvar & R. Mohamad. 2014. Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract. *Materials Letters*. 116: 275–277.
- Devi, J. & B.V. Bhimba. 2012. Anticancer Activity of Silver Nanoparticles Synthesized by the Seaweed. *Open Access Scientific Reports*. 1: 1-5.
- Dumur, F., A. Guerlin, E. Dumas, D. Bertin, D. Gimes & C. Mayer. 2011. Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agents. *Gold Bulletin*. 44: 119–137.
- Elumalai, E.K., T.N.V.K.V. Prasad, P.C. Nagajyothi & E. David. 2011. A bird's eye view on biogenic silver Nanoparticle and their applications. *Der Chemica Sinica*. 2: 88-97.
- Iravani, S. 2011. Green Chemistry green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*. 13: 2638-2650.
- Kathiraven, T., A. Sundaramanickam, N. Shanmugam & T. Balasubramanian. 2015. Green synthesis of silver nanoparticles using marine algae *Caulerpa racemosa* and their antibacterial activity against some human pathogens. *Appl Nanosci*. 499-504.
- Kharissova, O.V, V.M. Jime, H. Dias, B.I. Kharisov & B.O. Perez. 2013. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*. 31: 240-248.
- Kumar, V. & S.K. Yadav. 2009. Plant mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *Journal Chemical Technology and Biotchnology*. 84:151-157.
- Madhumita, G., G. Elango & S.M. Roopan. 2016. Biotechnological aspects of ZnO nanoparticles: overview on synthesis and its applications. *Appl Microbiol Biotechnol*. 100: 571-81.
- Mittal, A.K., Y. Chisti & U.C. Banarjee. 2013. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*. 31 :346-356.
- Mohanraj, V. & Y. Chen. 2007. Nanoparticles-A Review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 5: 561-573.
- Nagarajan, R. & T.A. Hatton. 2008. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization. American Chemical Society, Washington DC.
- Nurmawati, M. 2007. Analisis Derajat Kristalinitas, Ukuran Kristal dan Bentuk Partikel Mineral Tulang Manusia Berdasarkan Variasi Umur dan Jenis Tulang. [Skripsi]. Depok (ID): Universitas Indonesia.
- Ohara, S., T. Adschiri, T. Ida, M. Yashima, T. Mikayama, H. Abe, Y. Setsuhara, K. Nogi, M. Miyahara, K. Kaneko & A. Ohtomo. 2012. Chapter 5 - Characterization methods for nanostructure of materials. *Nanoparticle Technology Handbook (Second Edition)*. 267: 269-315.
- Peletiri, C., B.M. Matur, J.C. Ihongbe & M. Okoye. 2012. The effect of *Azadirachta indica* (Neem Tree) on human plasmodiasis: the laboratory perspective. *Global Research Journal of Medical Sciences*. 2: 013-017.
- Prathna, T.C., L. Mathew, N. Chandrasekaran, A.M. Raichur & A. Mukherjee. 2010. Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology & Applicability. *Biomimetics Learning from Nature*. 1-20.
- Ramahdita, G. 2011. Karakterisasi Nanopartikel ZnO Hasil Sintesis Dengan Metode Presipitasi Dan Perlakuan Pra-Hidrotermal [skripsi]. Depok (ID): Universitas Indonesia
- Sangeetha, G., S. Rajeshwari & R. Venkatesh. 2011. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*. 46: 2560–2566.

- Senthilkumar, S.R. & T. Sivakumar. 2014. Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities. *Int J Pharm Sci.* 6: 461-465.
- Sharma, A., S. Sharma & K. Sharma. 2015. Algae as crucial organisms in advancing nanotechnology : a systematic review. *J Appl Phycology.* 1:1-16.
- Song, J.Y., H.K. Jang & B.S. Kim. 2009. Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts. *Process Biochem.* 44:1133–1138.
- Susanto H., Y. Feng & M. Ulbricht. 2009. Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration. *J Food Eng.* 91:333–340.
- Tournebize, J., A. Boudier, O. Joubert, H. Eidi, G. Bartosz, P. Maincent, P. Leroy & A. Sapin. 2012. Impact of gold nanoparticle coating on redox homeostasis. *International Journal of Pharmaceutics.* 438:107-116.
- Tsuzuki, T. 2009. Commercial scale production of inorganic nanoparticles. *International Journal of Nanotechnology.* 6: 5567-578.
- Vaseem, M., Umar A, Hahn Y. 2010. ZnO Nanoparticles : Growth , Properties , and Applications. *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications.* 5:1-36
- Vijayan, S.R., P. Santhiyagu, M. Singamuthu, N.K. Ahila, R. Jayaraman & K. Ethiraj. 2014. Synthesis and characterization of silver and gold nanoparticles using aqueous extract of seaweed, *Turbinaria conoides*, and their antimicrofouling activity. *The Scientific World Journal.* Article ID 938272: 1-10.
- Vimala, K., S. Sundarraj, M. Paulpandi, S. Vengatesan & S. Kannan. 2014. Green synthesized doxorubicin loaded zinc oxide nanoparticles regulates the Bax and Bcl-2 expression in breast and colon carcinoma. *Process Biochemistry.* 49: 160-172.
- Wang, H., J. Xie, K. Yan & M. Duang. 2011. Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrometals method. *J. Mater. Sci. Technology.* 27: 153-158
- Wu, Y.L., A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, X.T. Zeng & X.H. Zhang. 2007. Surface modification of ZnO nanocrystals. *J. Applied Surface Science.* 253: 5473–5479.
- Yadav, R.S., M. Priya & C.P. Avinash. 2008. Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry.* 15: 863-868.
- Zhou, H., H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann & C. Thomsen. 2002. Effect of the (OH) surface capping on ZnO quantum dots. *J. phys.* 229: 825-828.