



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS NANOPARTIKEL Au DAN Ag
DENGAN ALGINAT SEBAGAI PEREDUKSI DAN
PENSTABIL SERTA APLIKASINYA
DALAM SISTEM EMULSI**

DISERTASI

FOLIATINI

NPM 1106142955

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI PASCASARJANA ILMU KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
2015**



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS NANOPARTIKEL Au DAN Ag
DENGAN ALGINAT SEBAGAI PEREDUKSI DAN
PENSTABIL SERTA APLIKASINYA
DALAM SISTEM EMULSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Doktor Ilmu Kimia**

FOLIATINI

NPM 1106142955

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI PASCASARJANA ILMU KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
2015**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri,
Dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
Telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Foliatini

NPM : 1106142955

Tanda Tangan :

Tanggal : Juni 2015

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri,
Dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
Telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Foliatini

NPM : 1106142955

Tanda Tangan :



Tanggal : Juni 2015

HALAMAN PENGESAHAN

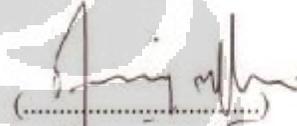
Disertasi ini diajukan oleh :

Nama : Foliatini
NPM : 1106142955
Program Studi : Doktor Ilmu Kimia
Judul Penelitian : Sintesis nanopartikel Au dan Ag dengan alginat sebagai pereduksi dan penstabil serta aplikasinya dalam sistem emulsi

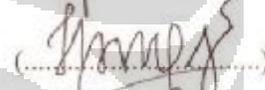
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor pada Program Studi Pascasarjana Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

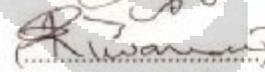
Promotor : Dr. Yoki Yulizar

(.....


Ko-Promotor : Dr. Mas Ayu Elita Hafizah

(.....


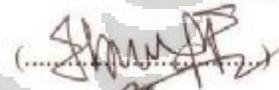
Tim Penguji : Dr. Riwandi Sihombing

(.....


Dr. Asep Saefumillah

(.....


Dr. Yuni Krisyuningsih K.

(.....


Dr. Sudaryanto

(.....


Dr. Joshita Djajadisastra

(.....


Depok, ... 1 Juni 2015

Ketua Program Pascasarjana
Departemen Kimia, FMIPA UI

Dekan,
Fakultas MIPA UI



Dr. Asep Saefumillah
NIP. 197012161997031002

Dr. rer. nat. Abdul Haris
NIP. 197009211994031001

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah rabbil 'alamiin, puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan disertasi ini, serta kepada Rasulullah Muhammad SAW yang membawa umat manusia ke dalam massa yang penuh dengan ilmu.

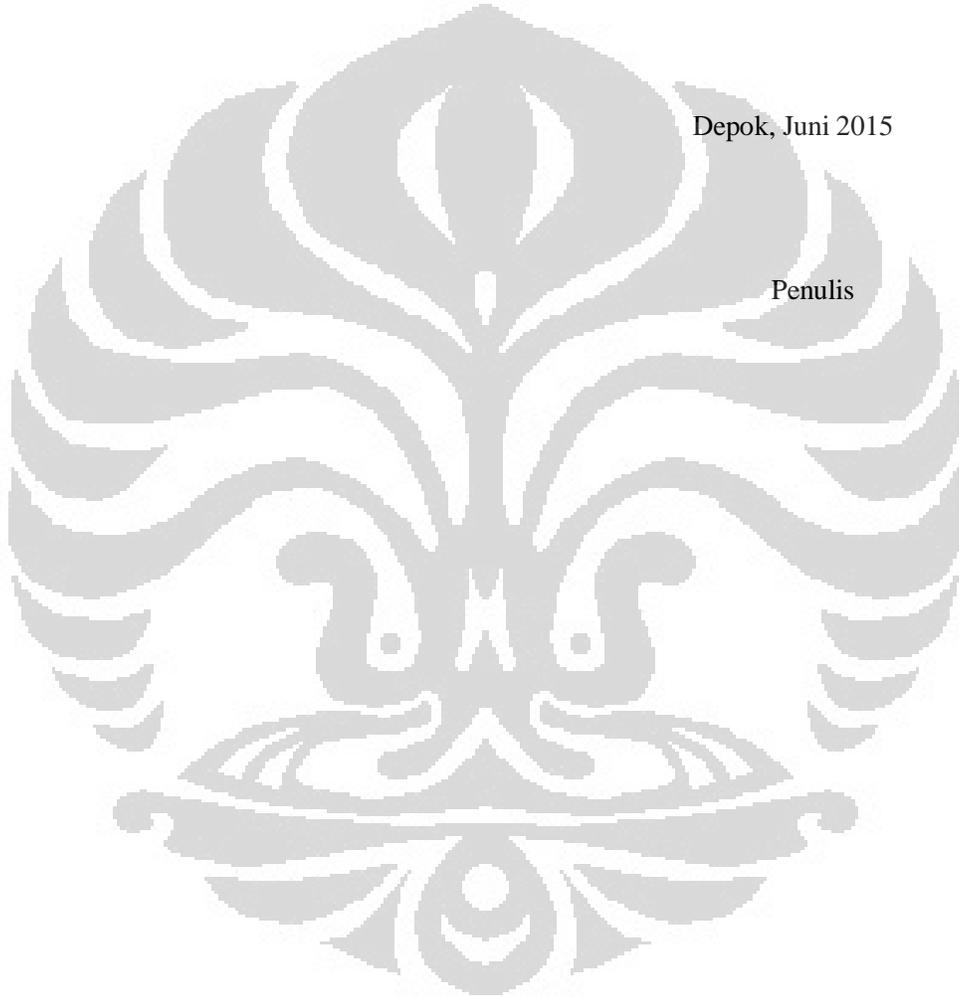
Dalam penulisan skripsi ini, penulis menyadari bahwa terselesaikannya penelitian dan penulisan tugas akhir ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak yang telah membantu dan mendukung. Oleh karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada :

1. Dr. Yoki Yulizar, M.Sc selaku promotor yang telah memberikan saran dan ide yang berkaitan dengan penelitian, bersedia meluangkan waktu dan tenaga untuk berdiskusi, serta senantiasa memberikan motivasi selama penelitian berlangsung hingga terselesaikannya disertasi ini.
2. Dr. Mas Ayu Elita Hafizah selaku ko-promotor yang telah memberikan beberapa fasilitas penelitian yang dibutuhkan, serta dukungan dan motivasi dalam penelitian ini.
3. Pusdiklat Industri Kementerian Perindustrian yang telah memberikan bantuan finansial selama perkuliahan dan penelitian hingga terselesaikannya tugas belajar ini.
4. Program Pascasarjana Kimia FMIPA UI beserta seluruh dosen dan staf yang telah menyumbangkan ilmunya yang sangat bermanfaat dalam penelitian ini.
5. Direktur AKA Bogor yang telah memberikan ijin tugas belajar, beserta seluruh staf AKA yang senantiasa memberikan dukungan dan semangat.
6. Suami tercinta, Asep Pipit Pitriana Hamdan, S.T. yang senantiasa mendoakan, membantu, menghibur, dan memberi semangat, serta anak tersayang, Muhammad Faiq Al-Farisi, yang semua keceriaannya telah memberikan sebongkah kebahagiaan di saat-saat yang sulit.
7. Ibunda tercinta atas doanya yang berlimpah-limpah dan cintanya yang tak mengenal ruang dan waktu, serta keluarga besar di Yogyakarta, Ciamis, Bandung, dan Tasikmalaya, atas semua doa dan cintanya.

8. Rekan-rekan mahasiswa S3 (Bp. Dr. Oman, Bp. Supriyono, Ibu Lany, Ibu Yusmaria, Bp. Hedi, dll) yang saling membantu, menasihati, memberikan semangat, dan menjadi tempat bertukar pikiran.
9. Seluruh pihak, khususnya yang telah memberikan kemudahan dalam menggunakan berbagai fasilitas penelitian, yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Depok, Juni 2015

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Foliatini
NPM : 1106142955
Program Studi : S3 Ilmu Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Disertasi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**Sintesis Nanopartikel Au dan Ag
dengan Alginat sebagai Pereduksi dan Penstabil serta Aplikasinya
dalam Sistem Emulsi**

dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 1 Juni 2015
Yang menyatakan



(Foliatini)

ABSTRAK

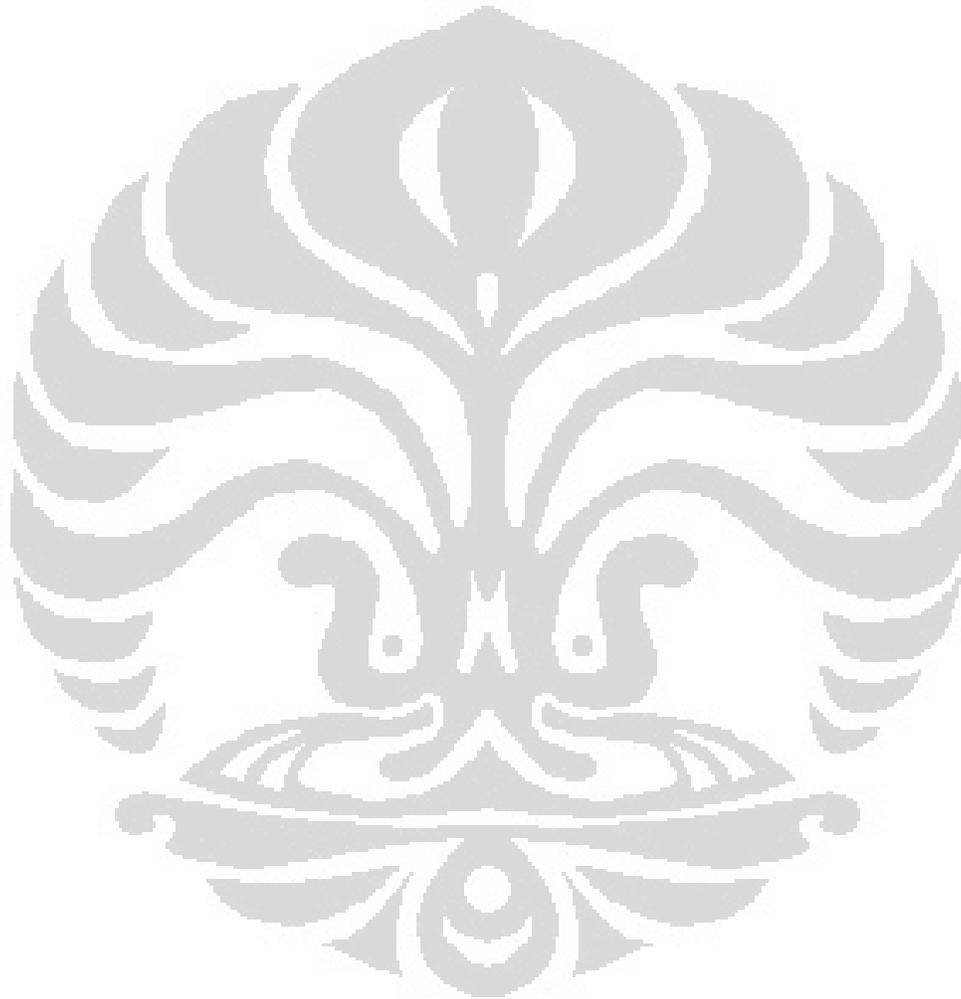
Alginat merupakan polisakarida alam sehingga bersifat biokompatibel dan non toksik. Berdasarkan karakteristiknya, alginat potensial untuk dimanfaatkan sebagai pemodifikasi dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag. Karena nanopartikel Au dan Ag memiliki ukuran partikel dan *wettability* yang dapat diatur, maka komposit Au/alginat dan Ag/alginat diharapkan dapat diaplikasikan sebagai penstabil emulsi. Metode sintesis yang digunakan adalah metode *bottom-up* dengan bantuan energi gelombang mikro. Karakterisasi nanopartikel dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, Particle Size Analyzer, Transmission Electron Microscopy, dan spektrofotometer FTIR.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa alginat berperan sebagai pereduksi dan penstabil dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag menggunakan bantuan energi gelombang mikro. Pada kondisi optimum, nanopartikel Au dan Ag yang dihasilkan memiliki ukuran < 10 nm dan berbentuk bulat. Karakteristik morfologi nanopartikel hasil sintesis tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu rasio konsentrasi alginat/prekursor logam, pH, daya iradiasi, dan konsentrasi NaCl. Kondisi optimum dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag berturut-turut adalah pada konsentrasi prekursor logam 0.20-0.40 mM (Au) dan 0,50 mM (Ag), pH 6-10 (Au) dan 10-12 (Ag), konsentrasi alginat 0,25-0.375% b/v (Au) dan 0,075% b/v (Ag), daya iradiasi 50-100% dari daya total 800 W, waktu iradiasi 2-3 menit (Au) dan 1-2 menit (Ag), dan tanpa ditambahkan dengan NaCl.

Mekanisme reduksi dan stabilisasi nanopartikel melibatkan pembentukan kompleks antara gugus karboksil dengan logam, reaksi pembentukan radikal alginat, reaksi reduksi prekursor logam oleh radikal alginat, dan penataan lapisan alginat di sekeliling permukaan partikel. Stabilisasi sterik dari polimer dan stabilisasi elektrostatis dari anion karboksilat berperan dalam menghambat agregasi nanopartikel. Perhitungan energi interaksi antar nanopartikel menunjukkan bahwa stabilisasi sterik memiliki kontribusi yang lebih besar dibandingkan stabilisasi elektrostatis dalam menghambat interaksi tarik-menarik van der Waals.

Sebagaimana umumnya material nanopartikel lainnya yang dapat menstabilkan emulsi, nanopartikel Au(Ag)/alginat dapat diaplikasikan sebagai penstabil emulsi minyak dalam air (minyak : kloroform, solar, minyak zaitun) setelah dihidrofobisasi dengan campuran asam merkaptoundekanoat (*mercaptoundecanoic acid*, MUA) dan dodekanatiol. Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Au(Ag)/alginat/MUA/dodekanatiol dan karakteristik morfologi emulsi dipengaruhi oleh konsentrasi MUA dan dodekanatiol, rasio Au(Ag)/alginat : pemodifikasi, rasio fasa minyak : air, dan pH. Emulsifikasi yang efektif dapat berjalan pada kondisi berikut : [dodekanatiol] = 5%, [MUA] = 0,001 g/25mL, rasio fasa minyak : fasa air = 1:90, pH = 4-10, rasio nanopartikel : MUA : dodekanatiol = 6:2:2 (Au) dan 10:2:2 (Ag). Kestabilan emulsi yang menggunakan penstabil Au(Ag)/alginat/MUA/dodekanatiol dipengaruhi oleh pH, volume nanokomposit dan konsentrasi NaCl. Lebih jauh lagi, nanopartikel Au(Ag)/alginat yang telah dimodifikasi dengan tiol memiliki potensi untuk dapat diaplikasikan dalam bidang biomedis, misalnya dalam sistem penghantaran obat dan terapi fototermal.

Kata Kunci : alginat, nanopartikel Au, nanopartikel Ag, ukuran partikel,
emulsi Pickering, senyawa berbasis tiol
xxxix+316 hlm : 143 Gambar, 21 Tabel
Bibliografi : 276 (1908-201



ABSTRACT

Alginate is natural polysaccharide therefore it is biocompatible and non toxic. Due to these properties, alginate is potential to be applied as modifier in the Au and Ag nanoparticle synthesis. Au and Ag nanoparticles have adjustable particle size and wettability, thus Au/alginate and Ag/alginate-based nanocomposites are promising material for emulsion stabilizer. Bottom-up method was used in the synthesis of Au and Ag nanoparticle, and the reaction was aided by microwave irradiation. The as-prepared nanoparticles was characterized by UV-Vis spectrophotometry, Particle Size Analyzer, Transmission Electron Microscopy and FTIR spectrophotometry.

The results showed that alginate played a role as both reducing agent and stabilizer in the microwave-assisted Au and Ag nanoparticle synthesis. At optimum condition, the resulting Au and Ag nanoparticles have particle size < 10 nm and spherical in shape. Morphology of nanoparticles was greatly influenced by concentration ratio of alginate/metal precursor, pH, irradiation power, and NaCl concentration. Optimum condition in the Au and Ag nanoparticle synthesis achieved at metal precursor concentration of 0.20-0.40 mM (Au) and 0,50 mM (Ag), pH 6-10 (Au) and 10-12 (Ag), alginate concentration of 0.25-0.375% w/v (Au) and 0.075% w/v (Ag), irradiation power of 50-100% of 800 W, irradiation time of 2-3 minutes (Au) and 1-2 minutes (Ag), without the presence of NaCl.

The mechanism of reduction and stabilization of nanoparticles involved the formation of complex between carboxyl groups and metal, formation of alginate radicals, reduction of metal precursor by alginate radicals, and arrangement of alginate layers surrounding the nanoparticle surface. Steric stabilization from bulky polymer structure and electrostatic stabilization from carboxylate anion play a role in inhibiting nanoparticle aggregation. The calculation of interaction energies between nanoparticles showed that steric stabilization have larger contribution than that of electrostatic stabilization.

Like other nanomaterials which are generally able to stabilize emulsion, Au(Ag)/alginate nanoparticles were able to be applied as stabilizer of oil in water emulsion (oil : chloroform, diesel oil, olive oil) after hydrophobization with the mixture of mercaptoundecanoic acid (MUA) and dodecanethiol. Emulsification capacity of Au(Ag)/alginate/MUA/dodecanethiol nanocomposite and the morphology of the emulsion were influenced by MUA and dodecanethiol concentration, ratio of Au(Ag)/alginate : modifier, ratio of oil : water phase, and pH. The effective emulsification was achieved at : [dodecanethiol] = 5%, [MUA] = 0.001 g/25mL, rasio of oil : water phase = 1:90, pH = 4-10, ratio of nanoparticle : MUA : dodecanethiol = 6:2:2 (Au) and 10:2:2 (Ag). The stability of emulsion stabilized by Au(Ag)/alginate/MUA/dodecanathiol was affected by pH, nanocomposite volume and NaCl concentration. Furthermore, thiol-modified Au(Ag)/alginate nanoparticles have potency to be applied in biomedical field, for example in drug delivery system and photothermal therapy.

Keywords : alginate, Au nanoparticle, Ag nanoparticle, particle size, Pickering emulsion, thiol-based compounds

xxxix+316 pages : 143 Figures, 21 Tables

Bibliography : 276 (1908-2015)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN	
Error! Bookmark not defined.ii	
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	
Error! Bookmark not defined.	
DAFTAR LAMPIRAN	Error!
Bookmark not defined.	
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	6
1.3 Tujuan Penelitian	7
1.4 Hipotesis	8
1.5 Batasan Penelitian	8
1.6 <i>State of The Art</i>	9
2. TINJAUAN PUSTAKA	14
2.1 Kajian Pustaka Tentang Penelitian Yang Telah Dilakukan	14
2.1.1 Nanopartikel Au dan Ag – Sintesis dan Modifikasi	14
2.1.2 Sintesis nanopartikel Au dan Ag dengan teknik gelombang mikro	15
2.1.3 Sistem Emulsi yang Distabilkan oleh Partikel	17
2.1.4 Aplikasi nanopartikel Au dan Ag dalam bidang biomedis	18

2.2 Tinjauan Teoritis	24
2.2.1 Nanopartikel : Definisi, Aplikasi, Sintesis.....	24
2.2.1.1 Karakteristik Optis Nanopartikel (<i>Surface Plasmon Resonance</i> , SPR)	25
2.2.1.2 Sintesis nanopartikel	30
2.2.1.3 Energi stabilisasi nanopartikel	35
2.2.1.4 Nanopartikel Au	41
2.2.1.5 Nanopartikel Au	41
2.2.2 Alginat.....	42
2.2.3 Sistem Emulsi	44
2.2.4 Metode Instrumentasi	47
3. METODE PERCOBAAN	57
3.1 Alat dan Bahan.....	57
3.2 Prosedur Kerja.....	57
3.2.1 Sintesis komposit nanologam Au/alginat dan Ag/alginat.....	57
3.2.2 Sintesis nanokomposit Au(Ag)/alginat/MUA/dodekanatiol.....	58
3.2.3 Karakterisasi komposit nanologam Au(Ag)/alginat dan Au(Ag) /alginat/MUA/dodekanatiol.....	59
3.2.4 Aplikasi komposit nanologam Au(Ag)/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak-air.....	60
4. HASIL DAN PEMBAHASAN	62
4.1. Perbandingan antara teknik gelombang mikro dan pemanasan konvensional dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag	64
4.2 Sintesis nanopartikel Au dengan alginat.....	69
4.2.1 Pengaruh konsentrasi AuCl_4^-	72
4.2.2 Pengaruh konsentrasi alginat	78
4.2.3 Pengaruh rasio konsentrasi alginat/ AuCl_4^-	81

4.2.4 Pengaruh pH.....	83
4.2.5 Pengaruh daya irradiasi.....	91
4.2.6 Pengaruh waktu irradiasi.....	94
4.2.7 Pengaruh penambahan NaCl.....	98
4.2.8 Kestabilan nanopartikel Au/alginate.....	105
4.2.9 Karakterisasi FTIR.....	113
4.2.10 Mekanisme reduksi dan stabilisasi.....	117
4.3 Sintesis nanopartikel Ag dengan alginate	123
4.3.1 Pengaruh konsentrasi alginate	124
4.3.2 Pengaruh rasio volume prekursor Ag/alginate	128
4.3.3 Pengaruh pH.....	131
4.3.4 Pengaruh daya irradiasi.....	137
4.3.5 Pengaruh waktu reduksi.....	141
4.3.6 Pengaruh penambahan NaCl.....	143
4.3.7 Kestabilan nanopartikel Au/alginate.....	148
4.3.8 Perbandingan antara sintesis nanopartikel Au/alginate dengan Ag/alginate	153
4.3.9 Karakterisasi FTIR.....	156
4.3.10 Mekanisme reduksi dan stabilisasi.....	160
4.4 Energi stabilisasi nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate.....	168
4.4.1 Energi stabilisasi nanopartikel Au/alginate	170
4.4.2 Energi stabilisasi nanopartikel Ag/alginate.....	177
4.5 Potensi nanokomposit sebagai penstabil emulsi minyak dalam air	182
4.5.1 Nanokomposit berbasis Au/alginate dalam sistem emulsi minyak-air	183
4.5.1.1 Pengaruh modifikasi dengan dodekanatiol.....	183
4.5.1.2 Pengaruh konsentrasi dodekanatiol.....	186
4.5.1.3 Pengaruh jenis pemodifikasi	187
4.5.1.4 Pengaruh konsentrasi MUA.....	194

4.5.1.5	Kemampuan emulsifikasi nanokomposit terhadap berbagai jenis minyak	197
4.5.1.6	Pengaruh rasio fasa minyak : fasa air	200
4.5.1.7	Pengaruh konsentrasi nanokomposit	200
4.5.1.8	Pengaruh pH terhadap kemampuan emulsifikasi.....	201
4.5.1.9	Kestabilan sistem emulsi terhadap waktu penyimpanan.....	209
4.5.2	Nanokomposit berbasis Ag/alginat dalam sistem emulsi minyak-air	213
4.5.2.1	Pengaruh modifikasi dengan senyawa berbasis tiol.....	213
4.5.2.2	Variasi rasio volume Ag : MUA : dodekanatiol	216
4.5.2.3	Variasi volume nanokomposit	220
4.5.2.4	Kemampuan emulsifikasi terhadap beberapa jenis minyak	225
4.5.2.5	Variasi rasio konsentrasi nanopartikel : pmodifikasi	226
4.5.2.6	Variasi pH	238
4.5.2.7	Variasi NaCl	253
4.5.2.8	Kestabilan sistem emulsi terhadap waktu penyimpanan	254
4.5.2.9	Perbandingan karakteristik antara emulsi yang distabilkan nanokomposit berbasis Au/alginat dan Ag/alginat	259
4.5.3	Energi stabilisasi emulsi Pickering.....	260
5.	KESIMPULAN DAN SARAN	262
5.1	Kesimpulan	262
5.2	Saran	263

DAFTAR PUSTAKA	265
LAMPIRAN	286

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema aplikasi nanopartikel Au dalam bidang biomedis (Dykman dan Khlebtsov, 2012)	18
Gambar 2.2	Skema kemungkinan terapi kombinasi untuk penanganan kanker	20
Gambar 2.3	Penggambaran interaksi antara awan elektron logam dengan radiasi elektromagnetik yang datang	26
Gambar 2.4	Mode resonansi plasmon transversal dan longitudinal pada partikel berbentuk batang	30
Gambar 2.5	Pengaruh aspek rasio terhadap panjang gelombang SPR (Bijanazadeh et.al., 2012)	30
Gambar 2.6	Skema pemanasan sampel dengan gelombang mikro	33
Gambar 2.7	Tiga tahapan dalam reaksi yang dibantu oleh gelombang mikro (Gerbec <i>et al.</i> , 2005)	34
Gambar 2.8	Penggambaran dua buah partikel dengan diameter d_1 dan d_2 yang dilapisi dengan polimer dengan ketebalan L yang terpisah pada jarak R	37
Gambar 2.9	Model lapisan ganda listrik berdasarkan Gouy-Chapman-Graham-Stern (kiri) dan model Gouy-Chapman yang dimodifikasi (kanan)	38
Gambar 2.10	Ikatan silang antara blok asam guluronat dan manuronat... ..	42
Gambar 2.11	Penggambaran emulsi minyak dalam air dan air dalam minyak yang distabilkan oleh partikel	45
Gambar 2.12	Instrumentasi TEM	49
Gambar 2.13	Ilustrasi konsep <i>dynamic light scattering</i>	50
Gambar 2.14	Radius hidrodinamik suatu partikel yang dilapisi dengan polimer ionik	51
Gambar 2.15	Skema pengukuran ukuran distribusi ukuran partikel	

	dengan DLS	52
Gambar 2.16	Distribusi muatan pada permukaan partikel	53
Gambar 2.17	Interferometer Michelson	56
Gambar 3.1	Skema sintesis dan aplikasi komposit nanologam Au/alginate	61
Gambar 4.1	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate menggunakan teknik pemanasan konvensional (—) dan bantuan gelombang mikro (- - -). Konsentrasi awal $\text{AuCl}_4^- = 0,20 \text{ mM}$, alginate = 0,375 % b/v. B. Hasil analisis Gaussian fitting untuk spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis menggunakan teknik pemanasan konvensional ($T = 70-75^\circ\text{C}$)	66
Gambar 4.2	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan teknik gelombang mikro (- - -) dan teknik pemanasan konvensional pada $T = 70-75^\circ\text{C}$ (—). B. Hasil dekonvolusi Gaussian fitting untuk spektra nanopartikel Ag yang disintesis dengan pemanasan konvensional	68
Gambar 4.3	Kurva ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginate menggunakan teknik pemanasan konvensional (hijau) dan irradiasi gelombang mikro (merah)	69
Gambar 4.4	A. Spektra UV-Visible untuk larutan HAuCl_4 (- - -), alginate (—), dan nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate (\blacktriangle). B. Gambar TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate	70
Gambar 4.5	Kiri : Spektra UV-Vis untuk kompleks AuCl_4^- pada reaksi reduksi AuCl_4^- oleh hidrazin menghasilkan nanopartikel Au pada rentang variasi waktu tertentu. Kanan : Konsentrasi spesi AuCl_4^- , AuCl_2^- dan nanopartikel Au yang terbentuk dalam rentang variasi waktu tertentu, pada berbagai konsentrasi hidrazin (Streszewski <i>et.al.</i> , 2012)	71
Gambar 4.6	Kenampakan koloid (A) dan spektra SPR (B) nanologam Au yang direduksi oleh alginate (konsentrasi 0,5%) pada berbagai konsentrasi AuCl_4^- . C. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan konsentrasi AuCl_4^- pada konsentrasi alginate	

	0,25%b/v. D. Hasil analisis Gaussian fitting untuk Nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM	74
Gambar 4.7	A. Kurva hubungan antara ukuran partikel (◆), % volume (■) dan lebar puncak (▲) dengan konsentrasi AuCl_4^- (konsentrasi alginat 0,25%b/v). Hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,20 mM (B) dan 0,50 mM (C)	75
Gambar 4.8	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,375 %b/v pada konsentrasi AuCl_4^- . B. Kurva hubungan antara ukuran partikel dengan konsentrasi AuCl_4^- pada konsentrasi alginat 0,25 %b/v (▲) dan 0,375%b/v (●)	77
Gambar 4.9	A. Koloid nanologam Au yang direduksi oleh berbagai konsentrasi alginat. B. Spektra SPR untuk nanologam Au yang direduksi oleh berbagai konsentrasi alginat C. Kurva hubungan antara absorbansi dan panjang gelombang dengan konsentrasi alginat pada konsentrasi. D. Kurva hubungan antara ukuran partikel, lebar puncak, dan % volume dengan konsentrasi alginat pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM.....	79
Gambar 4.10	A. Kenampakan visual nanopartikel Au yang direduksi oleh alginat pada berbagai variasi pH awal. B. Spektra SPR untuk nanologam Au pada berbagai variasi pH. C. Kurva hubungan antara absorbansi dan panjang gelombang dengan pH pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,25 %b/v. D. Kurva hubungan antara ukuran partikel, % volume dan lebar puncak dengan pH pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,25 % b/v.....	84
Gambar 4.11	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi pH. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan pH. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel, % volume dan lebar puncak dengan pH pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,375 % b/v. D. Kurva hubungan antara ukuran partikel pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,25 (●) dan 0,375 %b/v (▲).....	85
Gambar 4.12	Hasil pengujian dengan TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada pH 4 (A) dan pH 10 (B). Hasil analisis Gaussian fitting untuk	

	spektra SPR nanopartikel Au yang disintesis pada pH 4 (C)	87
Gambar 4.13	Kurva kesetimbangan spesi Au dari HAuCl_4 pada berbagai pH (Patungwasa dan Hodak, 2008).....	88
Gambar 4.14	Au-NP/alginat yang disintesis pada kondisi : A. AuCl_4^- 0,20 mM, alginat 0,375 %b/v dan pH 9, 10, 11, 12 (dari kiri ke kanan), B. AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,375 %b/v dan pH 9, 10, 11, 12 (dari kiri ke kanan)	89
Gambar 4.15	Kiri : Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi konsentrasi AuCl_4^- pada konsentrasi alginat 0,375% b/v dan pH 6. Kanan : Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20-0,40 mM dan pH 9 dan 12.....	91
Gambar 4.16	A. Spektra SPR untuk nanologam Au pada berbagai Variasi daya iradiasi (30%, 50%, 80% dan 100% dari daya total, dari bawah ke atas). B. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan daya iradiasi. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel, lebar puncak, dan % volume dengan daya iradiasi pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,375 %b/v.....	92
Gambar 4.17	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi waktu reaksi, yaitu 30, 60, 90, 120, 150, dan 180 detik, dari bawah ke atas (konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM, konsentrasi alginat 0,375 %b/v, pH 4). B. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan waktu reduksi. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (\blacktriangle), lebar puncak (∇), dan % volume (\bullet) dengan waktu pada konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM dan alginat 0,375 %b/v	95
Gambar 4.18	Kurva hubungan antara ukuran partikel, lebar puncak, dan % volume dengan daya iradiasi, untuk molekul alginat dengan ukuran partikel puluhan nm (A) dan ratusan nm (B)	97
Gambar 4.19	A. Koloid nanopartikel Au yang disintesis dengan kondisi : $\text{AuCl}_4^- = 0,5$ mM, alginat = 0,075 %b/v pada pH 4. Dari kiri ke kanan : tanpa NaCl, dengan 0,1 mL NaCl 0,1 N, dan dengan 0,1 mL NaCl 1 N. B. Spektrum SPR untuk nanopartikel Au/alginat pada gambar kiri, tanpa NaCl, dengan 0,1 mL NaCl 0,1 N, dan dengan 0,1 mL NaCl 1 N, dari atas ke bawah.	

	C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), lebar puncak (■) dan % jumlah (▲) dengan konsentrasi NaCl	99
Gambar 4.20	A. Spektrum SPR untuk nanopartikel Au/alginate ($\text{AuCl}_4^- = 0,30 \text{ mM}$, alginate = 0,375 %b/v pada pH 10) pada berbagai variasi massa NaCl. B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) dengan massa NaCl. C. Hubungan antara massa NaCl dengan ukuran partikel (●), lebar puncak (■) dan % jumlah (▲)	101
Gambar 4.21	A. Koloid nanopartikel Au/alginate dan B. Spektra SPR Au/alginate pada penambahan NaCl sesudah sintesis C. Kurva hubungan antara massa NaCl dengan ukuran partikel (●), % jumlah (▲), dan lebar puncak (■) ($\text{AuCl}_4^- = 0,30 \text{ mM}$, alginate = 0,375 %b/v pada pH 10)	103
Gambar 4.22	Kenampakan koloid (A) dan spektra SPR (B) nanopartikel Au/alginate ($\text{AuCl}_4^- = 0,50 \text{ mM}$, alginate = 0,075 %b/v pada pH 4) pada penambahan NaCl sesudah sintesis. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (Δ), lebar puncak (●) dan % jumlah (∇) dengan massa NaCl.....	104
Gambar 4.23	Kurva hubungan antara massa NaCl dengan potensial zeta nanopartikel Au/alginate yang ditambahkan dengan NaCl sebelum (▲) dan sesudah (●) sintesis	107
Gambar 4.24	Koloid nanopartikel Au/alginate yang ditambahkan dengan NaCl sesudah sintesis pada berbagai massa NaCl : A. Kondisi sintesis ($\text{AuCl}_4^- 0,30 \text{ mM}$, alginate 0,375 %b/v, pH 10), B. Kondisi sintesis ($\text{AuCl}_4^- 0,50 \text{ mM}$, alginate 0,075 %b/v, pH 4). Spektrum SPR untuk nanopartikel Au/alginate ($\text{AuCl}_4^- = 0,20 \text{ mM}$, alginate = 0,375 %b/v pada pH 10) pada penambahan NaCl sesudah sintesis, setelah preparasi (C) dan setelah penyimpanan selama 4 hari (D)	108
Gambar 4.25	A. Ukuran partikel Au/alginate pada berbagai variasi pH, setelah preparasi dan setelah waktu penyimpanan 1 bulan. B. Kurva hubungan antara pH dengan potensial zeta nanopartikel Au/alginate	109
Gambar 4.26	Koloid nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate pada konsentrasi alginate 0,05 %b/v setelah	

	disimpan 1 bulan (kiri) dan 2 bulan (kanan)	110
Gambar 4.27	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada konsentrasi alginat 0,075 %b/v setelah dipreparasi dan setelah disimpan selama 2 bulan. B. Hasil analisis Gaussian fitting untuk spektra SPR nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,075 %b/v setelah waktu penyimpanan 2 bulan. C. Hasil uji TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis oleh alginat pada konsentrasi alginat 0,075 %b/v setelah disimpan selama 2 bulan	111
Gambar 4.28	A. Spektra SPR nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM yang disintesis dengan alginat 0,25 %b/v, pada berbagai waktu penyimpanan. B. Kurva perubahan ukuran partikel dalam waktu penyimpanan tertentu untuk Au/alginat yang disintesis pada berbagai konsentrasi alginat : 0,075 (Δ), 0,125 (\blacktriangle), 0,25 %b/v (\diamond) (AuCl_4^- 0,20 mM)	112
Gambar 4.29	Spektra FTIR untuk alginat sebelum (biru), sesudah (hijau) pemanasan dengan oven gelombang mikro dan nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat (orange).....	114
Gambar 4.30	Spektra alginat (pink) dan Au/alginat pada konsentrasi alginat yang rendah (0,075 %b/v) (ungu).....	117
Gambar 4.31	Spektra FTIR untuk alginat (biru) dan Au/alginat pada berbagai variasi waktu (15-60 detik, dari atas ke bawah)	119
Gambar 4.32	Kurva hubungan antara absorbansi puncak SPR nanopartikel Au/alginat dengan waktu pada konsentrasi alginat 0,125%, 0,25% dan 0,375% b/v dari bawah ke atas	121
Gambar 4.33	A. Spektra UV-Vis untuk AgNO_3 (—), alginat (- - -), dan nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat (---abu-abu). B. Gambar TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat	123
Gambar 4.34	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai konsentrasi alginat. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (\blacktriangle) dan absorbansi (\blacksquare) dengan konsentrasi alginat. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (\blacktriangle),	

	% volume (■), dan lebar puncak (◆) dengan konsentrasi alginat untuk nanopartikel Ag.	
	D. Hasil uji TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada konsentrasi alginat 0,25 %b/v	124
Gambar 4.35	A. Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai konsentrasi alginat. Hasil analisis Gaussian fitting untuk konsentrasi alginat 0,025 %b/v (B) dan 0,050 %b/v (C).....	126
Gambar 4.36	A. Spektra SPR Ag-NP yang disintesis dengan alginat pada berbagai rasio volume prekursor Ag/alginat. B. Kurva hubungan antara ukuran partikel, % volume, dan lebar puncak dengan rasio volume Ag ⁺ /alginat. Hasil Gaussian fitting untuk nanopartikel Ag dengan rasio volume prekursor Ag/alginat sebesar 1,5 : 5 (C) dan 2 : 5 (D). Hasil uji TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada rasio volume 1 : 5 (E) dan 5 : 5 (F).....	129
Gambar 4.37	Larutan koloid nanopartikel Ag pada berbagai variasi pH. Rasio prekursor/alginat = 1:5 (A) dan 2:5 (B). C dan D. Spektra SPR nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai pH untuk Gambar A dan B.....	132
Gambar 4.38	A. Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (▲), dan lebar puncak (∇) dengan pH untuk nanopartikel Ag. Hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis pada pH 9 (B) dan pH 12 (C)	133
Gambar 4.39	% relatif spesi Ag dalam larutan OH ⁻ , sebagai fungsi pH	137
Gambar 4.40	A. Spektra UV untuk alginat (hijau), alginat setelah gelombang mikro pada berbagai variasi daya. Inset : Koloid nanopartikel Ag pada berbagai variasi daya irradiasi (dari kiri ke kanan, 30%, 50%, 80% dan 100% dari daya total). Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat dengan rasio volume 2 : 5 (B) dan 1 : 5 (C), pada berbagai variasi daya iradiasi	138
Gambar 4.41	Kurva hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (▲) dengan % daya irradiasi untuk nanopartikel Ag pada rasio volume Ag ⁺ /alginat	

	sebesar 2 : 5 (A) dan 1 : 5 (B)	139
Gambar 4.42	Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (△), dan lebar puncak (▲) dengan % daya irradiasi untuk nanopartikel Ag pada rasio volume Ag ⁺ /alginat 2 : 5 (A) dan 1 : 5 (B)	140
Gambar 4.43	A. Spektra SPR nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat 0,15 %b/v pada berbagai variasi waktu. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (∇) dan absorbansi (▲) dengan waktu reaksi untuk nanopartikel Ag. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (▲), % volume (●), dan lebar puncak (∇) dengan waktu reaksi untuk nanopartikel Ag.....	142
Gambar 4.44	A. Spektra SPR Ag/alginat pada berbagai variasi volume NaCl. Inset : Koloid Ag/alginat pada penambahan NaCl sebesar 0; 0,25; 0,50; 0,60; 0,75 mL sebelum sintesis (dari kanan ke kiri).. B. Hubungan antara volume NaCl 0,10 N dengan panjang gelombang (▲) dan absorbansi (■) spektrum SPR nanopartikel Ag/alginat. C. Hubungan antara ukuran partikel (■) dan lebar puncak (▲) dengan volume NaCl. D. Kurva energi bebas Gibbs sebagai fungsi r pada berbagai konsentrasi NaCl. E. Nilai J/Jmax sebagai fungsi volume NaCl	144
Gambar 4.45	Kenampakan koloid (A) dan spektra SPR (B) nanopartikel Ag/alginat yang ditambahkan dengan NaCl ([Ag ⁺] = 0,50 mM, [alginat] = 0,0375 %b/v, pH 10). C. Kurva hubungan antara massa NaCl dengan panjang gelombang (●) dan absorbansi (▲) puncak SPR 1 dan panjang gelombang (■) dan absorbansi (◆) puncak SPR 2	147
Gambar 4.46	A. Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % jumlah (▲), dan lebar puncak (■) untuk Ag-NP/alginat yang ditambahkan NaCl. B. Gambar TEM untuk Ag-NP/alginat yang ditambahkan NaCl 0,50 g	148
Gambar 4.47	Koloid nanopartikel Ag/alginat yang ditambahkan dengan NaCl sebelum (A) sebanyak 0,50; 0,60; 1,0 mL NaCl 0,1 N, dari kiri ke kanan, pada waktu penyimpanan 1 bulan; dan sesudah sintesis (B) pada berbagai pada waktu penyimpanan 2 bulan. Potensial zeta nanopartikel Ag/alginat pada berbagai variasi massa NaCl yang ditambahkan sebelum (C) dan sesudah sintesis (D)	149

Gambar 4.48	A. Ukuran partikel Ag/alginate setelah sintesis (■) dan setelah 3 bulan penyimpanan (▲). B. Kurva hubungan antara pH koloid nanopartikel Ag/alginate dengan potensial zeta.....	151
Gambar 4.49	Spektra SPR nanopartikel Ag konsentrasi awal 10^{-2} M yang disintesis dengan alginate 0,15 %b/v pada pH 10, rasio volume Ag^+ : alginate = 1 : 5 (A) dan 2 : 5 (B) pada berbagai variasi waktu penyimpanan. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel dan % volume dengan waktu penyimpanan untuk nanopartikel Ag rasio volume 0,5 : 5 (●,▲) dan 1 : 5 (△,◇).....	152
Gambar 4.50	Spektra FTIR untuk alginate (orange), alginate setelah iradiasi gelombang mikro (hijau), dan nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginate (biru).....	156
Gambar 4.51	Spektra FTIR untuk alginate (orange) dan Ag yang disintesis dengan alginate pada beberapa rasio volume Ag : alginate, yaitu 0,5 : 5 (ungu), 1 : 5 (merah), dan 2 : 5 (biru)	158
Gambar 4.52	Spektra FTIR untuk nanopartikel Au dengan konsentrasi $AuCl_4^-$ 0,50 mM dan alginate 0,25 %b/v (biru) dan nanopartikel Ag konsentrasi Ag^+ 0,50 mM dan alginate 0,0375 %b/v (orange).....	159
Gambar 4.53	Spektra UV-Vis pada beberapa variasi waktu sintesis Ag/alginate, yaitu 15, 30, 45 dan 60 detik (dari bawah ke atas)	160
Gambar 4.54	Spektra FTIR alginate (biru) dan nanopartikel Ag/alginate pada berbagai variasi waktu iradiasi (15-60 detik, dari atas ke bawah)	161
Gambar 4.55	Skema mekanisme reduksi dan stabilisasi maupun Interaksi antara nanopartikel Au dan Ag dengan alginate	165
Gambar 4.56	Hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate pada kondisi optimum	169
Gambar 4.57	Kiri : Kurva energi interaksi van der Waals untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate pada berbagai nilai radius partikel ($a = 2, 5, 10$ nm, dari atas ke bawah). Kanan : kurva energi interaksi van der Waals untuk nanopartikel Au yang	

	disintesis dengan alginat pada pH 10 ($a = 2,414 \text{ nm}$).....	171
Gambar 4.58	Kiri : Energi tolakan elektrostatik sistem koloid Au/alginat pada berbagai nilai potensial zeta. Kanan : Energi elektrostatik pada potensial zeta = -30 mV (●), energi van der Waals (∇), dan energi total (elektrostatik + van der Waals) (▲)	172
Gambar 4.59	Kurva distribusi potensial zeta nanopartikel Au/alginat pada berbagai pH (kondisi sintesis : AuCl_4^- $0,20 \text{ mM}$, alginat $0,375 \text{ %b/v}$)	173
Gambar 4.60	A. Kurva energi sterik untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada pH 10. B. Kurva gabungan antara energi van der Waals dan energi sterik pada berbagai nilai L. C. Kurva gabungan antara energi van der Waals, energi elektrostatik dan energi sterik pada berbagai nilai L. D. Kurva energi sterik ($L = 10 \text{ nm}$), energi total, energi elektrostatik (potensial zeta $-30,33 \text{ mV}$), dan energi van der Waals.....	174
Gambar 4.61	Gambar TEM untuk nanopartikel Au/alginat yang disintesis pada konsentrasi alginat sebesar $0,075 \text{ %b/v}$ (kiri) dan $0,25 \text{ %b/v}$ (kanan), setelah waktu penyimpanan 2 bulan.....	176
Gambar 4.62	Kurva energi interaksi van der Waals pada berbagai nilai a ($2, 5, 10 \text{ nm}$, dari atas ke bawah) (A), dan pada nilai $d = 3,564 \text{ nm}$ (untuk nanopartikel Ag yang disintesis pada pH 10) (B).....	178
Gambar 4.63	A. Kurva energi tolak-menolak sterik untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada pH 10 pada berbagai nilai L. B. Kurva gabungan energi sterik dan van der Waals pada nilai $d = 3,564 \text{ nm}$ dan pada berbagai nilai L. C. Kurva energi elektrostatik pada berbagai nilai pH ($10, 11, 12$). D. Energi van der Waals, energi total (gabungan energi elektrostatik dan van der Waals), dan energi elektrostatik (dari bawah ke atas). E. Energi total untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada pH 10 ($d = 3,564 \text{ nm}$, potensial zeta = $-20,3$)	179
Gambar 4.64	Nanopartikel Au yang dilapisi oleh alginat pada permukaannya, yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar $0,40 \text{ mM}$	180

Gambar 4.65	Proses agregasi antara dua atau lebih partikel yang berdekatan untuk nanopartikel Au yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,50 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,25 %b/v (A dan B), dan yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,20 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,075 %b/v (C).....	181
Gambar 4.66	Koloid nanopartikel Au/alginat sebelum (kiri) dan Sesudah (kanan) dimodifikasi dengan dodekanatiol	183
Gambar 4.67	Nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat tanpa dimodifikasi (ungu), dan yang dimodifikasi dengan dodekanatiol (50% dalam toluena) sebanyak 0,25 mL (merah), 0,5 mL (orange), dan 1,0 mL (hijau). $\text{AuCl}_4^- = 0,40$ mM; [alginat] 0,375%b/v, pH 12, setelah sintesis (A), setelah hari kedua (B). Hasil dekonvolusi dengan Gaussian fitting program untuk nanopartikel Au/alginat yang dimodifikasi dengan 0,10 mL dodekanatiol (C). Hubungan antara volume dodekanatiol dan panjang gelombang (■) serta absorbansi (▲) spektra SPR (D)	184
Gambar 4.68	Kurva hubungan antara volume dodekanatiol dengan ukuran partikel (●), % jumlah (▲), dan lebar puncak (■)	185
Gambar 4.69	Au-NP/alginat/dodekanatiol dalam emulsi minyak-air dengan berbagai variasi minyak. Minyak = kloroform, toluena, petroleum benzine, dari kiri ke kanan	186
Gambar 4.70	A. Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol pada berbagai konsentrasi dodekanatiol (5,0; 10,0; 20,0 %v/v). B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) dengan konsentrasi dodekanatiol	186
Gambar 4.71	A. Au-NP/alginat/dodekanatiol dalam emulsi minyak-air dengan berbagai variasi konsentrasi dodekanatiol : 5%, 10%, 20%, dari kiri ke kanan. B. Turbiditas sebagai fungsi konsentrasi dodekanatiol	187
Gambar 4.72	A. Koloid nanopartikel Au/alginat sebelum dimodifikasi, setelah dimodifikasi dengan MUA, dengan dodekanatiol, dan campuran dodekanatiol dan MUA, dari kiri ke kanan. B. Spektra SPR untuk nanokomposit yang ditunjukkan oleh gambar kiri, berturut-turut dari atas ke bawah. C. Histogram	

	untuk nilai absorbansi dan panjang gelombang dari spektra Gambar B	189
Gambar 4.73	Spektra FTIR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol (hijau), MUA (biru), dodekanatiol (pink) dalam rentang bilangan gelombang 4000–500 cm ⁻¹ (A) dan 2000–500 cm ⁻¹ (B) dan spektra FTIR untuk Au/alginat (hijau) dan Au/alginat/MUA/dodekanatiol (pink) (C)	190
Gambar 4.74	Ilustrasi interaksi antara Au dengan PEG dan senyawa tiol (Larson-Smith dan Pozzo, 2012)	192
Gambar 4.75	Hubungan antara θ_{ow} dengan energi desorpsi ($k_B T$) (Binks dan Lumsdon, 2000)	193
Gambar 4.76	A. Spektra nanokomposit Au/alginat/MUA pada berbagai konsentrasi MUA. B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) dengan konsentrasi MUA. C. Hubungan antara ukuran partikel (●), % jumlah (▲) dan lebar puncak (▽) dengan konsentrasi MUA	195
Gambar 4.77	A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA pada beberapa variasi konsentrasi MUA : 0,0002; 0,0004; 0,0006 g/25 mL, dari kiri ke kanan. B. Hasil pengujian turbidimetri.....	196
Gambar 4.78	A. Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi konsentrasi MUA (0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008 g/25 mL). Inset : kenampakan koloid nanokomposit dalam spektra A. B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) spektra SPR dengan konsentrasi MUA	196
Gambar 4.79	A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi konsentrasi MUA. B. Hasil pengujian turbidimetri untuk nanokomposit Au/alginat/MUA (◆) dan Au/alginat/MUA/dodekanatiol (■).....	197
Gambar 4.80	Kemampuan emulsifikasi nanokomposit terhadap berbagai jenis minyak (dinyatakan sebagai volume minyak yang terperangkap dalam tetesan emulsi). Volume nanokomposit yang terdispersi dalam fasa air : 8 mL.....	198

Gambar 4.81	A. Spektra SPR untuk Au/alginat/MUA/dodekanatiol yang diaplikasikan ke sistem kloroform-air pada berbagai volume kloroform : 0 – 0,70 mL, dari atas ke bawah. B. Kurva hubungan antara absorbansi (▲) dan panjang gelombang (■) puncak SPR dengan volume kloroform	199
Gambar 4.82	A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA pada variasi rasio fasa minyak : air. B. Nilai turbiditas untuk emulsi pada berbagai rasio fasa minyak : fasa air	200
Gambar 4.83	A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/ alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi konsentrasi nanokomposit. B. Nilai turbiditas untuk emulsi pada Gambar A	201
Gambar 4.84	A. Nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem kloroform-air pada berbagai pH (Au = 0.30 mM, alginat 0,25 %b/v, MUA 0,0183 mM, dodekanatiol 5%, pH sintesis AuNP = 4, Au : MUA : tiol = 6:2:2). B. Spektra SPR untuk nanokomposit pada (A). Kurva hubungan antara pH dengan absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) puncak SPR hari pertama dan hari ke-3 (D)	203
Gambar 4.85	Histogram hubungan antara pH dengan ukuran partikel dan % jumlah untuk sistem emulsi kloroform-air yang distabilkan oleh Au/alginat/MUA/dodekanatiol	204
Gambar 4.86	Gambar TEM untuk tetesan minyak dalam air yang distabilkan oleh nanopartikel Au/alginat/MUA/ dodekanatiol pada pH 4	205
Gambar 4.87	Kiri : Sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai pH. Rasio Au/alginat : MUA : dodekanatiol = 6:2:2 dan konsentrasi MUA 0,001 g/25 mL. Kanan : Foto mikroskop optis untuk emulsi pada yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/ dodekanatiol pada konsentrasi MUA = 0,001 g/25mL	206
Gambar 4.88	Kurva hubungan antara pH sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dengan ukuran	

	partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak (▲)	208
Gambar 4.89	Kenampakan sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada pH 4, 8, 10, 12 (dari kiri ke kanan) setelah waktu penyimpanan selama 1 bulan	209
Gambar 4.90	Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH, setelah dipreparasi (A) dan setelah waktu penyimpanan selama 3 minggu (B). C. Pengaruh pH terhadap nilai absorbansi (▲,∇) dan panjang gelombang (●,◇) setelah dipreparasi dan setelah disimpan selama 3 minggu, secara berturut-turut	210
Gambar 4.91	Kenampakan sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada pH 4, 8, 10, 12 (dari kiri ke kanan) setelah waktu penyimpanan selama 7 hari	211
Gambar 4.92	Dari kiri ke kanan : sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada penambahan NaCl sebanyak 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 gram, setelah waktu penyimpanan selama 3 hari	212
Gambar 4.93	A. Ag/alginat yang dimodifikasi dengan dodekanatiol dengan konsentrasi 50%, 20%, 10%, 5% (dari kiri ke kanan). B. Ag/alginat termodifikasi dodekanatiol yang diaplikasikan untuk menstabilkan sistem kloroform-air, dari kiri ke kanan :konsentrasi dodekanatiol 50%, 20%, 10%, 5%. C. Dari kiri ke kanan : Ag/alginat, Ag/alginat/MUA, Ag/alginat/dodekanatiol yang ditambah MUA, dan MUA, semuanya dalam sistem kloroform-air	214
Gambar 4.94	Spektrum FTIR nanokomposit Ag/alginat (hijau), Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (orange), MUA (pink) dan dodekanatiol (ungu) pada berbagai rentang bilangan gelombang	215
Gambar 4.95	Atas : Dari kiri ke kanan, Ag/alginat, Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol dengan rasio Ag:MUA:tiol = 10:1:3 ; 10:2:3 ; 10:3:3 ; 10:1:2 ; 10:2:2 ; 10:3:1 ; 10:3:2, 10:1:1, 10:2:1. Bawah : Dari kiri ke kanan, Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol = 10:1:3 ; 10:2:3 ; 10:3:3, setelah dipreparasi (A) dan setelah disimpan	

	selama 1 hari (B)	217
Gambar 4.96	Kiri : Spektra UV-Vis untuk MUA (biru), alginat (merah), Ag-nitrat (ungu) Ag/alginat/MUA/dodekanatiol rasio 10:1:1, dodekanatiol (pink), Ag/alginat (orange) dan Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (hijau). Kanan : Spektra SPR Ag/alginat (merah) dan Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol	219
Gambar 4.97	Emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada rasio Ag : MUA : tiol sebesar 10 : 2 : 1 (A) dan 10 : 2 : 2 (B), dari kiri ke kanan volume nanokomposit sebesar 5, 10, 15, 20 mL. C. Kurva hubungan antara turbiditas (Δ , \bullet) dan kemampuan emulsifikasi (\blacksquare , \diamond) dengan kenaikan volume nanokomposit pada rasio 10:2:1 (Δ , \blacksquare), rasio 10:2:2 (\bullet , \diamond).....	221
Gambar 4.98	Spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada berbagai variasi volume nanokomposit, pada rasio Ag : MUA:dodekanatiol sebesar 10 : 2 : 1 (C) dan 10 : 2 : 2 (D). E. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan volume nanokomposit untuk rasio 10 : 2 : 1 (panjang gelombang \bullet , absorbansi \blacktriangle) dan rasio 10 : 2 : 2 (panjang gelombang \circ , absorbansi Δ)	223
Gambar 4.99	Rasio Ag : MUA : tiol 10 : 2 : 2 pH 8 (A) dan pH 12 (B), dari kiri ke kanan volume nanokomposit sebesar 20, 15, 10, 5 mL. C. Kurva hubungan turbiditas dengan kenaikan volume nanokomposit (\bullet untuk pH 8, Δ untuk pH 12). Kurva hubungan antara ukuran partikel (\bullet), lebar puncak (\blacktriangle), dan % volume (Δ) dengan volume nanokomposit, pada pH 12 (D) dan pH 8 (E)	224
Gambar 4.100	Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat (orange), Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (merah) dalam sistem emulsi O/W pada berbagai jenis minyak (fasa organik), yaitu kloroform (ungu), solar (hijau), dan minyak zaitun (biru)	226
Gambar 4.101	A. Sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol (dari kiri ke kanan, = 10:1:1 ; 10:1:2 ; 10:2:1 ; 10:2:2 ; 10:3:1 ; 10:3:2).	

	B. Turbiditas sistem emulsi pada Gambar A	227
Gambar 4.102	Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio : 10:1:1 (A), 10:1:2 (B), 10:3:1 (C), 10:3:2 (D), 10:2:2 (E), dan 10:2:1 (F). Dari atas ke bawah, Ag/alginat sebelum dimodifikasi, setelah dimodifikasi, dan setelah diaplikasikan dalam sistem emulsi	228
Gambar 4.103	A. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol.....	230
Gambar 4.104	Sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, yaitu 10:1:1, 10:1:2, 10:2:1, 10:2:2 (dari kiri ke kanan)	231
Gambar 4.105	Atas : Spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air, pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, yaitu 10:2:1, 10:1:1, 10:1:2, 10:2:2 (dari atas ke bawah). Bawah : Panjang gelombang puncak SPR nanokomposit Ag/alginat/ MUA/dodekanatiol sebelum (●) dan sesudah (Δ) ditambahkan minyak, serta selisih antara kedua nilai tersebut (□) pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol	232
Gambar 4.106	A. Histogram beberapa jenis ukuran partikel pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (Δ) dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. Kanan : Turbiditas sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi rasio	233
Gambar 4.107	A. Sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, yaitu 10:1:1, 10:1:2, 10:2:1, 10:2:2. B. Turbiditas sistem emulsi pada Gambar A.	

	C. Ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai rasio Ag/ alginat : MUA : dodekanatiol	235
Gambar 4.108	Histogram beberapa jenis ukuran partikel pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air	236
Gambar 4.109	A. Spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air, pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, yaitu 10:2:1, 10:1:1, 10:1:2, 10:2:2 (dari atas ke bawah). B. Hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (Δ) dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. C. Hubungan antara panjang gelombang awal (●) dan akhir (Δ) serta selisih panjang gelombang (▲) dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol	237
Gambar 4.110	Nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (sebelum diaplikasikan ke dalam sistem emulsi) pada berbagai variasi pH : 2, 4, 6, 8, 10, 12	238
Gambar 4.111	A-D. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai variasi pH (sebelum diaplikasikan ke dalam sistem emulsi), pada rentang panjang gelombang yang berbeda. E. Kurva hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (Δ) dengan pH	239
Gambar 4.113	Sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH, dari kiri ke kanan : pH 2, 4, 6, 8, 10, dan 12.....	241
Gambar 4.114	A. Kurva hubungan antara turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan pH. B. Ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH	242
Gambar 4.116	A. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada berbagai variasi pH. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (●) dan selisih panjang	

	gelombang (▲) puncak SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan pH. C. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada pH 2 ...	244
Gambar 4.115	Kenampakan (A) dan turbiditas (B) sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH, dari kiri ke kanan : pH 2, 4, 6, 8, 10, dan 12.....	246
Gambar 4.116	A-D. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air pada berbagai pH, dengan rentang panjang gelombang yang berbeda. Hubungan antara absorbansi awal (Δ) dan akhir (●) (E) serta panjang gelombang awal (Δ), akhir (●) dan selisih panjang gelombang SPR (▲) (F) dengan pH	247
Gambar 4.117	Hubungan antara : 1) absorbansi awal (Δ) dan akhir (●) (A), 2) panjang gelombang awal (Δ), akhir (●) dan selisih panjang gelombang (▲) (B) SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air 2) ukuran partikel (●) dan indeks polidispersitas (Δ) (C), 3) turbiditas (D) dengan pH dalam sistem emulsi solar dalam air	248
Gambar 4.118	Sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai pH (2, 4, 6, 8, dari kiri ke kanan). Penambahan minyak dilakukan sebelum (kiri) dan sesudah (kanan) pengaturan pH	249
Gambar 4.119	Spektra SPR untuk nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai pH (2 – 8). Penambahan minyak dilakukan sebelum (A) dan sesudah (B) pengaturan pH. C. Hubungan antara panjang gelombang (▲,●) dan absorbansi (○,Δ) SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan pH	250
Gambar 4.120	Hubungan antara ukuran partikel (●) dan pH sistem emulsi minyak zaitun dalam air, dengan penambahan minyak sebelum (A) dan sesudah (B) pengaturan pH	251
Gambar 4.121	Hubungan antara ukuran partikel (●), PDI (▲) dan % volume (Δ) dengan pH, untuk penambahan minyak sesudah (A) dan sebelum (B)	

	pengaturan pH	252
Gambar 4.122	A. Sistem emulsi yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada penambahan NaCl. B. Spektra SPR untuk nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol dalam sistem emulsi. C. Hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (Δ) SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol (C) dan turbiditas (D) dengan massa NaCl	254
Gambar 4.123	Sistem emulsi O/W pada berbagai pH, yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol setelah waktu penyimpanan tertentu. Minyak (fasa organik) = kloroform (Gambar atas), minyak zaitun (Gambar kiri bawah) dan solar (Gambar kanan bawah).....	255
Gambar 4.124	Sistem emulsi O/W yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/ MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi volume nanokomposit, setelah waktu penyimpanan selama 2 bulan, pada rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol sebesar 10:2:2 (kiri) dan 10:2:1 (kanan).....	257
Gambar 4.125	Kenampakan emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada penambahan NaCl setelah waktu penyimpanan selama 3 hari (A) dan 3 minggu (B). C. Spektra nanokomposit dalam sistem emulsi yang ditambahkan dengan berbagai variasi massa NaCl. D. Panjang gelombang setelah penyimpanan 3 hari (●) dan 3 minggu (Δ) serta absorbansi setelah penyimpanan 3 hari (▲) dan 3 minggu (□) sebagai fungsi massa NaCl... ..	258
Gambar 4.126	Kurva prediksi nilai energi <i>attachment</i> emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/ alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai ukuran partikel.....	261

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Ukuran nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat menggunakan teknik pemanasan konvensional dan gelombang mikro	57
-----------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Tabel 4.2	Karakteristik optis (warna dan panjang gelombang SPR) dan morfologi nanopartikel Au (ukuran dan bentuk partikel) yang disintesis oleh alginat pada berbagai rasio [alginat]/[AuCl ₄ ⁻].	68
Tabel 4.3	Spesiasi AuCl ₄ ⁻ dalam larutan air pada berbagai pH (Wang et.al., 2009).	76
Tabel 4.4	Bilangan gelombang spektra FTIR (dalam cm ⁻¹) untuk alginat sebelum dan sesudah pemanasan dengan oven gelombang mikro serta nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat.	101
Tabel 4.5	Ukuran partikel dan % volume nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat menggunakan teknik gelombang mikro dan pemanasan konvensional.	110
Tabel 4.6	Nilai tegangan permukaan, $\Delta G(r^*)$, $\Delta G(r^*)/k_B T$ dan J/J_{max} pada beberapa variasi konsentrasi NaCl.	134
Tabel 4.7	Kondisi sintesis yang optimum untuk mendapatkan nanopartikel Ag/alginat ukuran < 10 nm dengan monodispersitas yang tinggi, dengan menggunakan teknik iradiasi gelombang mikro.	141
Tabel 4.8	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) spektra FTIR untuk alginat sebelum dan sesudah iradiasi, serta nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat.	145
Tabel 4.9	pH awal dan akhir dalam sintesis nanopartikel Ag/alginat (rasio volume Ag ⁺ : alginat = 1:5, konsentrasi awal Ag ⁺ = 0,50 mM dan alginat = 0,0375% b/v).	150
Tabel 4.10	Bilangan gelombang puncak FTIR nanopartikel Ag/alginat pada berbagai variasi waktu iradiasi.	151
Tabel 4.11	Perbandingan berbagai teknik sintesis nanopartikel Ag dengan memanfaatkan biomaterial sebagai penstabil dan/atau pereduksi.	154
Tabel 4.12	Ukuran partikel dan potensial zeta nanopartikel Au/alginat pada berbagai variasi pH.	161
Tabel 4.13	Sudut kontak terhadap air dan tegangan muka untuk nanopartikel Au/alginat sebelum dan sesudah modifikasi dengan senyawa berbasis tiol.	181

Tabel 4.14	Data turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dan kemampuan emulsifikasi nanokomposit tersebut pada berbagai pH	195
Tabel 4.15	Data turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH.....	201
Tabel 4.16	Rasio antara Ag/alginat : MUA : dodekanatiol yang diuji dalam percobaan.....	204
Tabel 4.17	Tegangan muka nanokomposit Ag/alginat, Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi rasio Ag/alginat : MUA :dodekanatiol.....	206
Tabel 4.18	Panjang gelombang puncak SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol.....	208
Tabel 4.19	Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi O/W (O = kloroform) pada berbagai rasio Ag/alginat: MUA : dodekanatiol (volume Ag/alginat = 10 mL).....	219
Tabel 4.20	Panjang gelombang dan absorbansi puncak-puncak di daerah UV, pada berbagai pH.....	229
Tabel 4.21	Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH.....	233

DAFTAR LAMPIRAN

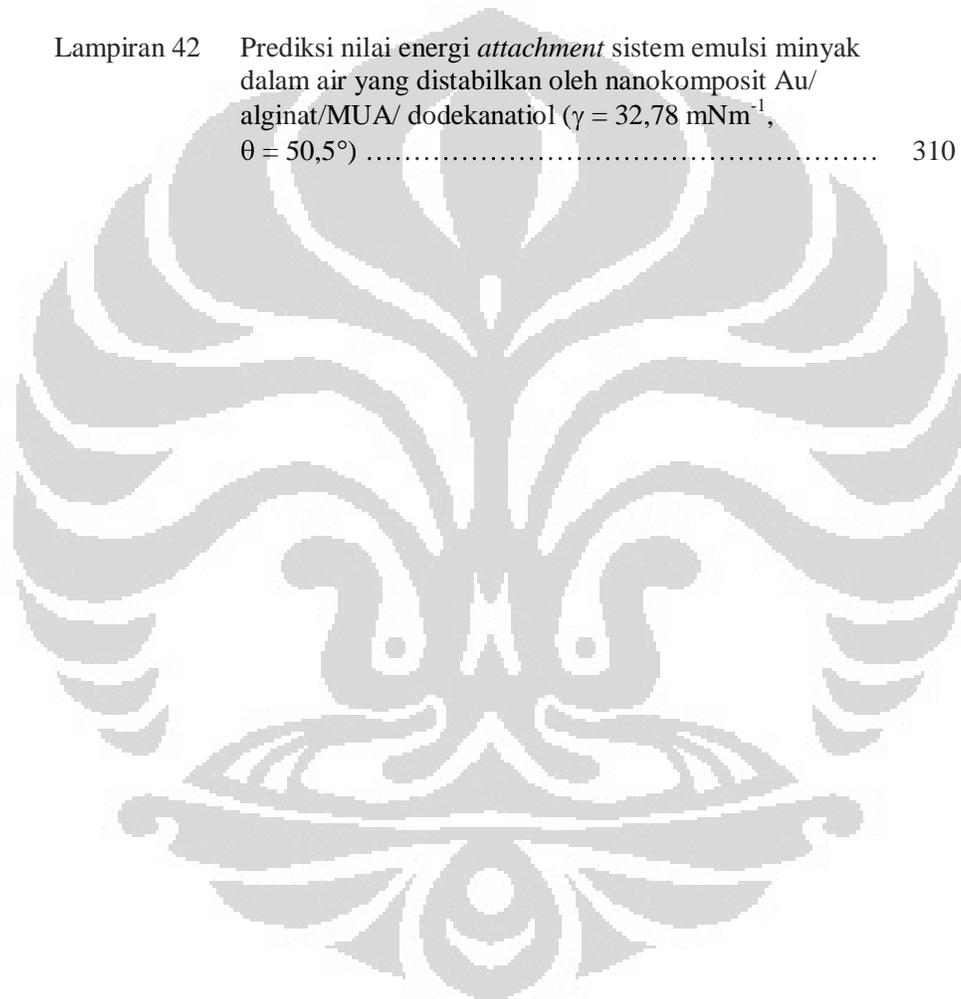
Lampiran 1	Panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Au pada berbagai konsentrasi AuCl_4^-	269
Lampiran 2	Panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta ukuran partikel untuk nanopartikel Au pada berbagai konsentrasi alginat pada konsentrasi AuCl_4^- 4×10^{-4} M pada pH 4-5	270
Lampiran 3	Panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada berbagai variasi pH	271
Lampiran 4	Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR dan hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi daya	272
Lampiran 5	Absorbansi dan panjang gelombang maksimum spektra SPR serta ukuran partikel untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,5 %b/v pada pH 4 pada berbagai variasi waktu reaksi	273
Lampiran 6	Ukuran partikel alginat sebelum dan setelah irradiasi dengan gelombang mikro pada daya sebesar 30%, 50%, 80% dan 100% dari daya total	274
Lampiran 7	Ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,50 dan 0,75 %b/v pada berbagai variasi waktu penyimpanan	275
Lampiran 8	Ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Au/alginat pada berbagai variasi waktu penyimpanan.....	276
Lampiran 9	Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran untuk nanopartikel Ag pada berbagai variasi konsentrasi alginat	277
Lampiran 10	Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag pada berbagai rasio volume Ag^+ /alginat	278
Lampiran 11	Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR	

	serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nano-partikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai pH	279
Lampiran 12	Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada beberapa variasi daya iradiasi	280
Lampiran 13	Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat 0,15 %b/v pada berbagai variasi waktu reaksi	281
Lampiran 14	Ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat dengan rasio volume 0,5 : 5 dan 1 : 5 pada berbagai variasi waktu penyimpanan	282
Lampiran 15	Data hasil uji kestabilan nanopartikel Au/alginat dan Ag/alginat pada berbagai variasi pH dan konsentrasi alginat	283
Lampiran 16	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR serta ukuran dan distribusi partikel untuk nanokomposit Au/alginat yang dimodifikasi senyawa tiol	284
Lampiran 17	Absorbansi dan panjang gelombang puncak SPR nanokomposit dalam sistem emulsi kloroform dalam air serta miscibility sistem tersebut	285
Lampiran 18	Data hasil pengujian turbidimetri untuk sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit pada berbagai konsentrasi MUA	286
Lampiran 19	Data hasil pengujian turbidimetri untuk sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit pada berbagai variasi rasio fasa minyak : fasa air dan variasi konsentrasi nanokomposit	287
Lampiran 20	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR untuk emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi jumlah minyak	288
Lampiran 21	Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel droplet emulsi dalam sistem kloroform-air yang distabilkan nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH	289

Lampiran 22	Spektra SPR (pengujian kestabilan emulsi) Au/alginat/MUA/dodekanatiol rasio 6:2:2 (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,25% b/v) variasi pH	290
Lampiran 23	Ukuran partikel (pengujian kestabilan emulsi) sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh Au/alginat/ MUA/dodekanatiol rasio 6:2:2 (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,25% b/v) variasi pH. Konsentrasi MUA = 0,0001 g/25 mL	291
Lampiran 24	Ukuran partikel dan turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan Au/alginat/MUA/dodekanatiol rasio 6:2:2 (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,25% b/v) variasi pH. Konsentrasi MUA = 0,001 g/25 mL.....	292
Lampiran 25	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH, setelah dipreparasi (A) dan setelah waktu penyimpanan selama 3 minggu.....	293
Lampiran 26	Absorbansi dan panjang gelombang spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada berbagai variasi volume nanokomposit, pada rasio Ag : MUA : dodekanatiol sebesar 10 : 2 : 1 dan 10 : 2 : 2	294
Lampiran 27	Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada rasio Ag : MUA : dodekanatiol = 10 : 2 : 2 pada pH 8 dan 12, pada berbagai volume nanokomposit	295
Lampiran 28	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol	296
Lampiran 29	Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/ MUA/ dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol.....	297
Lampiran 30	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol	

	dalam sistem emulsi solar dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol.....	298
Lampiran 31	Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol.....	299
Lampiran 32	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat.....	300
Lampiran 33	Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol.....	301
Lampiran 34	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH.....	302
Lampiran 35	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air dan turbiditas sistem emulsi pada berbagai pH	303
Lampiran 36	Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai pH.....	304
Lampiran 37	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air dan turbiditas sistem emulsi pada berbagai pH.....	305
Lampiran 38	Ukuran dan distribusi ukuran partikel sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai pH.....	306
Lampiran 39	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air dan turbiditas sistem emulsi pada berbagai pH.....	307

Lampiran 40	Ukuran dan distribusi ukuran partikel sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai pH.....	308
Lampiran 41	Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi dan turbiditas sistem emulsi pada penambahan berbagai massa NaCl.....	309
Lampiran 42	Prediksi nilai energi <i>attachment</i> sistem emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/ alginat/MUA/ dodekanatiol ($\gamma = 32,78 \text{ mNm}^{-1}$, $\theta = 50,5^\circ$)	310



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Nanologam memiliki banyak aplikasi dalam berbagai bidang, antara lain fisika, biologi, kedokteran, farmasi dan kimia (Wu *et al.*, 2010, Sperling *et al.*, 2008, Tiwari *et al.*, 2011, Ozay *et al.*, 2011). Nanologam merupakan jenis material yang prospektif untuk diterapkan dalam sistem sensor, *drug delivery*, adsorpsi bahan berbahaya dari lingkungan, sebagai antimikrob, maupun sebagai katalis (Yehezkeili *et al.*, 2011, Sumesh *et al.*, 2011, Valodkar *et al.*, 2011, Chen *et al.*, 2011, Janardhanan *et al.*, 2009). Karakteristik optis, mekanis dan kelistrikan dari nanologam sangat menarik sehingga banyak dieksplorasi oleh para peneliti. Beberapa nanologam yang pernah diteliti antara lain adalah nanologam Au, Ag, Cu, Zn, Pd. Meskipun berbagai nanologam termasuk oksida logam relatif mudah disintesis dan memiliki karakteristik katalisis maupun reaktivitas yang menarik karena rasio luas permukaan per volume total yang tinggi, namun dalam penelitian ini dipilih nanologam Au dan Ag karena beberapa pertimbangan.

Pemilihan nanologam Au dan Ag didasarkan pada fakta bahwa nanopartikel Au dan Ag memiliki karakteristik optis yang menarik (berupa fenomena spektra SPR pada daerah sinar tampak hingga inframerah dekat) serta stabilitas yang tinggi dibandingkan dengan logam-logam lain yang relatif mudah teroksidasi. Selain itu nanopartikel Au memiliki biokompatibilitas yang tinggi serta toksisitas yang relatif rendah, dan nanopartikel Ag memiliki karakter antimikrob terhadap beberapa organisme pembawa penyakit (Sharma *et al.*, 2009, Khan *et al.*, 2011), sehingga kedua nanopartikel tersebut sangat potensial untuk diaplikasikan ke dalam bidang farmasi atau biomedis.

Permasalahan yang sering dihadapi untuk sistem nanopartikel secara umum adalah tingginya energi permukaan yang menjadikan partikel tersebut sangat reaktif sehingga sebagian besar sistem nanopartikel akan mengalami agregasi jika tidak dilakukan pasivasi pada permukaannya. Kurang stabilnya nanopartikel tersebut dapat mengakibatkan aplikasi material tersebut menjadi sangat terbatas. Permasalahan lainnya adalah beberapa pereduksi yang sering

digunakan dalam sintesis nanologam memiliki toksisitas cukup tinggi, sehingga membatasi aplikasi nanologam tersebut, khususnya dalam bidang farmasi maupun biomedis.

Sifat kestabilan nanologam dapat dilakukan dengan memodifikasi nanologam. Modifikasi dapat dilakukan dengan menggabungkan strukturnya dengan senyawa lain yang memiliki karakteristik yang sesuai. Pemilihan senyawa pemodifikasi sangat erat kaitannya dengan karakteristik sifat akhir yang diinginkan. Selain untuk meningkatkan kestabilan, senyawa pemodifikasi seperti polimer dapat memberikan sifat-sifat tambahan seperti konduktivitas, sifat mekanis, sifat optis, dan sifat katalitik. Menurut Kvítek *et al.* (2008) surfaktan/polimer tertentu dapat meningkatkan kestabilan dan sifat antibakteri dari Ag nanopartikel. Pelapisan (*coating*) pada permukaan nanopartikel Ag dengan polimer juga dapat mengubah hidrofilisitas permukaan sehingga bermanfaat jika sistem nanopartikel tersebut digunakan sintesis senyawa polimerik yang bersifat hidrofobik (Manz *et al.*, 2011).

Biopolimer merupakan salah satu material pemodifikasi nanopartikel yang memiliki beberapa kelebihan dibandingkan polimer sintetik, antara lain karena biokompatibilitas dan biodegradabilitasnya yang tinggi, mudah diperoleh dan murah. Karakteristik lain dari biopolimer adalah stabilitas termal yang tinggi sehingga mampu melindungi dispersi kation logam pada temperatur yang relatif tinggi (Schnepp *et al.*, 2011).

Alginate merupakan biopolimer yang terdapat dalam rumput laut dan mengandung blok monomer manuronat dan guluronat dengan komposisi tertentu. Blok guluronat dapat mengalami ikatan silang (*crosslinking*) melalui interaksi elektrostatik dengan kation logam multivalensi membentuk struktur gel, dan fenomena ini umum dimanfaatkan dalam enkapsulasi obat atau molekul biologis seperti insulin, obat lipofilik atau biomolekul yang besar melalui teknik emulsifikasi/pembentukan gel internal (Suksamran *et al.*, 2009). Dalam sintesis nanologam, alginate telah berhasil diaplikasikan tidak hanya sebagai penstabil, namun juga pereduksi (Chen *et al.*, 2009, Saha *et al.*, 2010, Schnepp *et al.*, 2011). Penggunaan suatu material yang memiliki fungsi rangkap tersebut sangat menguntungkan dari segi efisiensi sintesis. Keuntungan lainnya adalah

meminimalkan penggunaan pereduksi sintetik yang bersifat toksik, sehingga relatif aman untuk diaplikasikan dalam bidang farmasi maupun biomedis.

Selain karena kemampuannya sebagai pereduksi serta sifatnya yang non-toksik, alginat dipilih dalam penelitian ini karena kemudahan untuk membentuk kompleks atau interaksi dengan nanopartikel logam yang telah terbentuk, sehingga dapat berperan sebagai penstabil. Dalam hal ini kestabilan dapat berupa kestabilan sterik yang dipengaruhi oleh struktur biopolimer yang meruah (*bulky*) maupun kestabilan elektrostatik yang dipengaruhi oleh lapisan polimer yang bermuatan pada permukaan nanopartikel. Kemudahan alginat untuk membentuk kompleks dengan logam juga dipengaruhi oleh adanya gugus guluronat dalam struktur alginat. Dibandingkan dengan gugus manuronat, gugus guluronat cenderung lebih mudah berinteraksi dengan logam membentuk sistem kompleks yang cukup kuat.

Selain alginat, beberapa jenis biopolimer yang memiliki potensi untuk diaplikasikan sebagai pereduksi dan penstabil diantaranya adalah kitosan, selulosa, pati, karageenan, hyaluronat, fukoidan, gum *acacia*, dan sebagainya. Biopolimer kitosan, selulosa, dan pati telah banyak dimanfaatkan sebagai pereduksi dan penstabil nanopartikel, sehingga celah untuk eksplorasi biopolimer tersebut relatif sempit karena fenomena dalam sintesis telah banyak dijelaskan secara detail. Karageenan, hyaluronat dan fukoidan memiliki struktur tertentu yang nantinya berpengaruh terhadap aplikasinya sebagai penstabil emulsi, sebagaimana akan dibahas lebih lanjut di paragraf berikutnya. Gum *acacia* dapat berperan baik dalam sintesis nanopartikel maupun sebagai penstabil emulsi namun mengandung beberapa komponen sehingga matriks yang kompleks tersebut dapat mempersulit pengontrolan karakteristik morfologi material yang akan dihasilkan dan studi fenomena yang terjadi.

Berdasarkan fungsi dan kelebihan yang dimiliki, pemanfaatan alginat sebagai pereduksi dan penstabil nanologam dalam sistem koloid diharapkan dapat menghasilkan nanokomposit yang potensial sebagai agen pembawa (*vehicle*) untuk biomolekul hidrofobik dalam skala yang lebih luas.

Selain material pereduksi dan penstabil, dalam sintesis komposit nanologam, teknik sintesis perlu diperhatikan karena sangat menentukan ukuran,

bentuk, dan morfologi permukaan. Beberapa teknik sintesis nanologam Au dan Ag telah banyak dipelajari misalnya dengan menggunakan tekanan tinggi, temperatur tinggi, iradiasi γ (Anh *et al.*, 2010), radiasi UV (Pal dan Esumi, 2007), radiasi gelombang mikro (Chen *et al.*, 2008) maupun secara sonokimia (Shchukin dan Möhwald, 2006). Sintesis dengan menggunakan gelombang mikro memiliki beberapa kelebihan, yang paling utama adalah bahwa energi gelombang mikro tidak terlalu tinggi namun dapat memanaskan material secara seragam sehingga menghasilkan nukleasi yang homogen dan waktu kristalisasi yang lebih singkat dibandingkan dengan pemanasan konvensional. Hal ini sangat menguntungkan untuk pembentukan koloid nanologam yang seragam dan homogen (Grace dan Pandian, 2006). Oleh karena itu teknik sintesis ini perlu dipelajari lebih mendalam, khususnya dalam sintesis komposit nanologam Au dan Ag dengan alginat sebagai pereduksi dan penstabil.

Nanologam yang telah disintesis dapat diaplikasikan sesuai dengan karakteristiknya. Selain sebagai katalis maupun agen pembawa dalam sistem penghantaran obat, telah diketahui bahwa nanopartikel juga memiliki sifat sebagai penstabil antarmuka yang sangat baik. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kombinasi surfaktan dengan nanopartikel dapat menghasilkan kinerja yang sinergis dalam proses stabilisasi antarmuka (Degen, 2011). Emulsi yang distabilkan oleh nanopartikel memiliki kelebihan dibandingkan dengan emulsi yang distabilkan oleh surfaktan maupun partikel koloidal berukuran mikro. Nanopartikel padat dapat terikat secara irreversibel pada antarmuka minyak-air membentuk lapisan monolayer yang rigid pada permukaan dan menghasilkan emulsi dengan tingkat kestabilan yang tinggi (Zhang *et al.*, 2010). Kekuatan interaksi nanopartikel pada antarmuka dinyatakan sebagai energi *attachment* (atau *detachment*) dan nilainya bergantung pada ukuran partikel, tegangan muka, dan sudut kontak. Nanopartikel penstabil emulsi telah banyak dipelajari misalnya, silika (Saleh *et al.* 2005, Frelichowska *et al.* 2010), lempung (Ding *et al.* 2011), hidroksiapatit (Okada *et al.* 2012), CaCO_3 (Zhu *et al.* 2012), nanologam emas (Larson-Smith dan Pozzo, 2012, Kubowicz *et al.* 2010) dan beberapa biopolimer seperti selulosa (Zoppe *et al.* 2012), pati (Timgren *et al.* 2011, Rayner *et al.* 2012), kitosan (Wei *et al.* 2012), kitin (Tzoumaki *et al.* 2011).

Nanopartikel Au dan Ag telah banyak diaplikasikan ke dalam berbagai bidang seperti katalisis dan sensor, namun pemanfaatannya dalam sistem emulsi belum banyak dieksplorasi. Karena ukuran partikel maupun *wettability* (yang terukur sebagai tegangan muka dan sudut kontak) nanopartikel Au dan Ag dapat dikontrol, maka potensi nanopartikel untuk terikat pada antarmuka minyak-air cukup besar sehingga dapat dimanfaatkan sebagai penstabil emulsi. Sistem emulsi yang melibatkan nanopartikel sebagai penstabil dapat diaplikasikan ke dalam berbagai bidang, misalnya untuk *template* reaksi polimerisasi (Xie *et al.*, 2013, Nikfarjam *et al.*, 2014), preparasi material berongga (Hu *et al.*, 2013), peningkatan sistem *recovery* minyak bumi (Son *et al.*, 2014, Zhang *et al.*, 2014), maupun sistem penghantaran obat (Frelichowska *et al.*, 2009, Marku *et al.*, 2012). Karena karakteristik optis yang dapat dikontrol sehingga dapat mengabsorpsi radiasi secara kuat pada daerah panjang gelombang inframerah dekat, maka peranan nanopartikel Au dan Ag dalam sistem emulsi yang diaplikasikan untuk terapi fototermal sangat menjanjikan.

Pemanfaatan alginat dalam hal ini sangat sesuai jika nanopartikel Au dan Ag yang dihasilkan akan diaplikasikan dalam sistem emulsi. Berdasarkan aplikasinya tersebut, pemilihan alginat dibandingkan dengan biopolimer yang lain dipertimbangkan berdasarkan struktur alginat yang meskipun cukup hidrofilik pada kondisi basa namun memungkinkan terjadinya modifikasi dengan cara hidrofobisasi. Kandungan gugus tertentu yang bersifat hidrofilik dapat berpengaruh terhadap hidrofilitas nanopartikel secara keseluruhan, yang nantinya akan berpengaruh pula terhadap sifat antarmuka nanokomposit yang dihasilkan. Biopolimer lain seperti karageenan dan fukoidan mengandung gugus sulfat yang sangat hidrofilik sehingga relatif sulit untuk diaplikasikan sebagai penstabil emulsi. Oleh karena itu potensi nanokomposit berbasis Au/alginat dan Ag/alginat dalam sistem emulsi perlu dipelajari secara mendalam sehingga berbagai faktor yang mempengaruhi efektivitas emulsifikasi maupun stabilitas emulsi dapat dipahami.

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan sebelumnya, secara garis besar, dalam penelitian ini akan dipelajari metode sintesis komposit nanologam emas dan perak dengan teknik gelombang mikro, menggunakan alginat sebagai

pereduksi dan pemodifikasi, baik dalam sistem koloid maupun suspensi, sehingga dapat diperoleh informasi yang mendetail tentang variabel yang berpengaruh dalam sintesis dan supaya didapatkan kondisi eksperimental yang optimum. Komposit nanologam tersebut kemudian dimodifikasi dengan senyawa tiol sehingga hidrofobitasnya meningkat dan dapat diaplikasikan dalam sistem emulsi. Berbagai variabel yang berpengaruh terhadap modifikasi maupun kemampuan emulsifikasi dan stabilitas emulsi dipelajari dalam penelitian ini. Sistem emulsi tersebut diharapkan memiliki potensi yang tinggi untuk dimanfaatkan dalam sistem penghantaran obat maupun terapi fototermal.

1.2 Perumusan Masalah

Stabilitas nanopartikel Au dan Ag yang terbatas menyebabkan diperlukannya modifikasi permukaan untuk menghindari terjadinya agregasi. Modifikasi dapat dilakukan dengan menambahkan material penstabil sebagai *capping agent* pada permukaan nanopartikel. Material yang dapat digunakan sebagai penstabil diharapkan dapat memiliki fungsi lebih (misalnya sifat katalitik, sifat aktif permukaan, kemampuan reduksi, kemampuan adsorpsi, dan stabilitas termal yang tinggi) yang dapat meningkatkan karakteristik yang unggul dari nanopartikel tersebut. Material pemodifikasi juga diharapkan memenuhi persyaratan biodegradabilitas yang tinggi serta bersifat non toksik. Biopolimer alginat merupakan material yang prospektif untuk tujuan tersebut, namun pemanfaatannya dalam sintesis dan aplikasi nanologam masih terbatas. Oleh karena itu penggunaan material tersebut sebagai pemodifikasi perlu dipelajari secara mendalam meliputi metode sintesis komposit nanologam/alginat dalam sistem koloid yang efektif, karakteristik komposit yang dihasilkan, serta faktor-faktor yang berpengaruh terhadap karakteristik tersebut.

Nanologam yang dihasilkan dapat diaplikasikan ke dalam berbagai bidang, antara lain dalam sistem emulsi. Untuk mengaplikasikan nanologam ke dalam sistem emulsi, dibutuhkan hidrofobitas yang sesuai. Karena biopolimer alginat cenderung bersifat hidrofilik, maka nanologam Au/alginat dan Ag/alginat harus dimodifikasi dengan senyawa tertentu sehingga hidrofobitasnya meningkat. Senyawa tiol yang mengandung rantai alkil yang cukup panjang dan memiliki

atom sulfur yang dapat mengikat Au dan Ag merupakan senyawa yang potensial sebagai pemodifikasi untuk tujuan tersebut, sehingga reaksi modifikasi tersebut harus dipelajari supaya didapatkan kondisi eksperimen yang optimum untuk menghasilkan nanokomposit penstabil emulsi dengan kinerja tinggi.

Berdasarkan uraian di atas, rumusan masalah dalam penelitian ini secara garis besar dapat dibagi menjadi beberapa bagian yaitu :

1. Bagaimana kemampuan alginat sebagai pereduksi dan penstabil untuk sintesis nanopartikel Au dan Ag ?
2. Faktor apa saja yang mempengaruhi kemampuan alginat sebagai penstabil nanopartikel Au dan Ag, serta kaitannya dengan karakteristik nanologam Au dan Ag yang dihasilkan ?
3. Bagaimana efektivitas penggunaan gelombang mikro untuk sintesis nanopartikel Au dan Ag dengan alginat sebagai pereduksi dan penstabil ?
4. Bagaimana kemampuan nanokomposit berbasis Au/alginat dan Ag/alginat sebagai penstabil sistem emulsi minyak dalam air ?
5. Bagaimana mekanisme reduksi dan stabilisasi nanologam Au dan Ag yang disintesis dengan alginat serta modifikasi nanologam Au/alginat dan Ag/alginat dengan senyawa tiol ?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mendapatkan informasi yang mendalam tentang metode yang efektif, efisien, sederhana, dan mudah untuk sintesis komposit Au/alginat dan Ag/alginat serta tentang hubungan antara variabel yang berpengaruh dalam sintesis dengan efisiensi sintesis dan karakteristik (ukuran partikel, distribusi ukuran partikel, bentuk partikel) nanopartikel yang diperoleh.
2. Mempelajari pengaruh material penstabil dan pemodifikasi (alginat dan senyawa tiol) serta beberapa kondisi eksperimen terhadap karakteristik nanokomposit berbasis Au/alginat dan Ag/alginat yang berkaitan dengan aplikasinya sebagai penstabil emulsi (stabilitas, hidrofilitas, dan sifat aktif permukaan).

3. Mempelajari mekanisme reduksi dan stabilisasi Au/alginate dan Ag/alginate serta interaksi yang terjadi dalam sistem nanokomposit Au(Ag)/alginate/thiol pada antarmuka minyak-air dan sifat-sifat emulsi yang berkaitan seperti struktur/morfologi, kemampuan emulsifikasi serta stabilitas emulsi.

1.4 Hipotesis

1. Komposit nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate dapat disintesis dengan metode yang cepat, sederhana, dan ramah lingkungan, yaitu dengan gelombang mikro.
2. Nanopartikel Au dan Ag dapat distabilkan dengan biopolimer alginate dan membentuk suatu komposit yang memiliki ukuran, distribusi ukuran dan bentuk partikel tertentu yang dapat dikontrol dengan mengatur beberapa variabel yang berpengaruh seperti konsentrasi prekursor logam, konsentrasi alginate, pH dan kondisi eksperimen yang lain.
3. Komposit nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate setelah dihidrofobisasi sampai tahap tertentu, dapat diaplikasikan sebagai penstabil dalam sistem emulsi untuk minyak, dan kemampuan emulsifikasi serta kestabilan emulsi yang dihasilkan dipengaruhi oleh konsentrasi komposit, ukuran partikel, serta kondisi eksperimen.
4. Sifat fisikokimia komposit nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate dalam emulsi minyak-air dipengaruhi oleh interaksi elektrostatis dan gaya antar molekul yang terjadi pada antarmuka minyak-air.

1.5 Batasan Penelitian

Penelitian ini dibatasi pada sintesis nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate, modifikasi nanopartikel tersebut dengan menggunakan senyawa berbasis thiol sehingga didapatkan nanokomposit Au(Ag)/alginate/thiol serta potensi nanokomposit tersebut dalam sistem emulsi. Sintesis hanya dibatasi pada penggunaan teknik gelombang mikro. Variabel sintesis dibatasi pada konsentrasi prekursor logam, konsentrasi alginate, pH, daya iradiasi, waktu reaksi, konsentrasi NaCl dan kestabilan terhadap waktu. Karakterisasi yang dilakukan dibatasi pada sifat resonansi plasmon, ukuran dan distribusi ukuran partikel, bentuk partikel,

serta spektrum FTIR. Pengujian nanokomposit berbasis Au/alginat dan Ag/alginat dalam sistem emulsi dibatasi pada sifat fisikokimia (ukuran dan distribusi ukuran droplet, tegangan antarmuka, sudut kontak, turbiditas), kemampuan emulsifikasi, dan stabilitas emulsi.

1.6 State of The Art

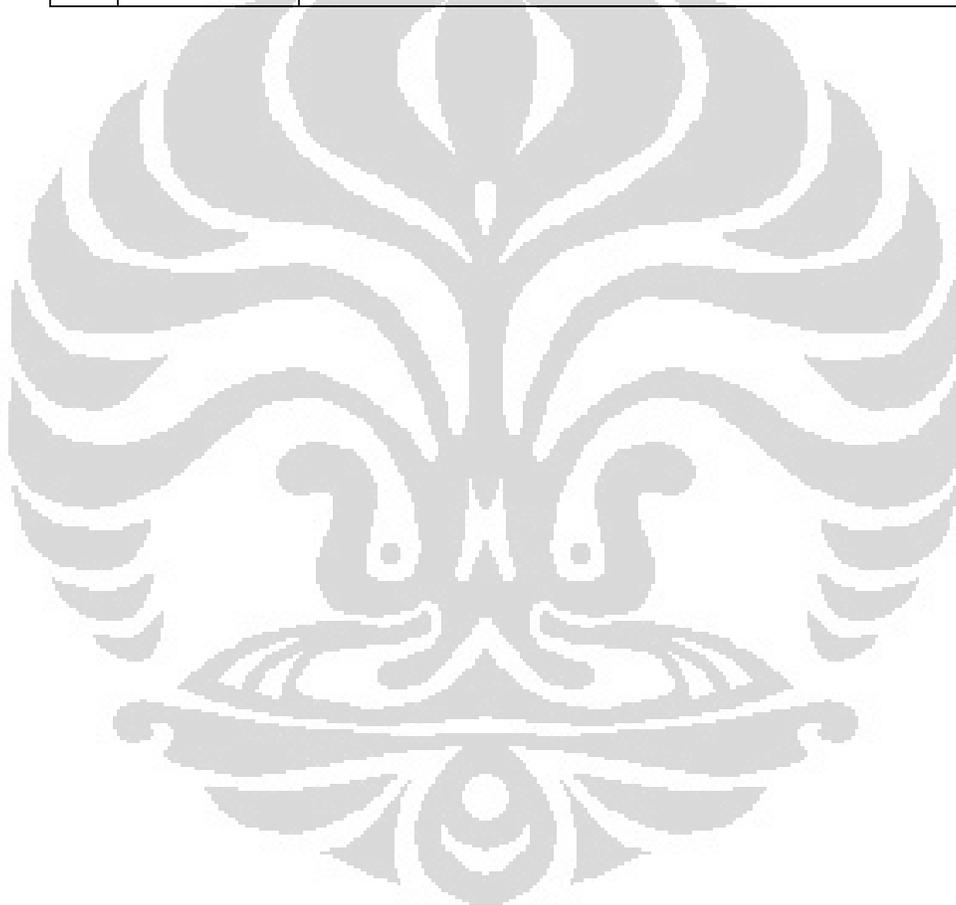
No.	Peneliti (Tahun)	Deskripsi Penelitian
1	Shen et.al. 2005	Sintesis nanopartikel emas hidrofobik yang dilapisi dengan oktadesilamin telah berhasil dilakukan menggunakan pemanasan dielektrik gelombang mikro, dengan etanol sebagai pereduksi. Bentuk nanopartikel yang dihasilkan hampir sferis, dan distribusi ukuran partikel cukup sempit, dalam rentang 3-6 nm.
2	Anh et al. 2010	Sintesis nanopartikel Au dengan iradiasi γ menggunakan alginat sebagai penstabil, menghasilkan ukuran partikel 5-40 nm. Ukuran nanopartikel Au dipengaruhi oleh konsentrasi Au^{3+} dan alginat. Metode iradiasi γ dapat menghasilkan nanopartikel emas dengan ukuran terkontrol dan kemurnian tinggi.
3	Chen et al. 2009	Sintesis nanopartikel Pt, Au, dan Pd berhasil dilakukan dalam larutan natrium alginat pada temperatur 100°C. Natrium alginat berperan sebagai reduktor ion logam dan sebagai penstabil. Nanopartikel yang diperoleh berukuran seragam dan < 10 nm.

4	Saha <i>et al.</i> 2010	Sintesis nano Au dan Ag yang distabilkan dengan gel kalsium alginat sebagai reduktor dan penstabil berhasil dilakukan dengan pendekatan fotokimia. Partikel yang dihasilkan sferis, kristalin, dengan ukuran partikel < 10 nm. Komposit Ag/alginat dan Au/alginat dapat diaplikasikan sebagai katalis untuk reduksi 4-nitrofenol menjadi 4-aminofenol dengan adanya NaBH ₄ . Efisiensi katalitik katalis Ag/alginat lebih besar daripada katalis Au/alginat.
5	Schnep <i>et al.</i> 2011	Sintesis nanokomposit Au/CeO ₂ berhasil dilakukan menggunakan natrium alginat sebagai reduktor dan penstabil, dengan tahapan tunggal (simultan). Kalsinasi pada temperatur 600°C menyebabkan lepasnya biopolimer sehingga didapatkan nanokomposit Au/CeO ₂ .
6	Pal dan Esumi, 2007	Sintesis nanopartikel Au dalam matriks natrium alginat berhasil dilakukan dengan teknik fotoaktivasi UV. Nanopartikel Au tersebut digunakan sebagai 'seed' untuk sintesis bimetalik Au <i>core</i> – Ag <i>shell</i> . Partikel 'seed' memiliki absorpsi maksimum pada 527 nm dan ukuran partikel sebesar 8,6 nm.
7	Shintaro <i>et al.</i> , 2005	Nanokomposit emas-biopolimer disintesis dengan menggunakan biopolimer fukoidan, asam alginat, dan natrium hyaluronat melalui reduksi dengan natrium borohidrida. Ukuran partikel rata-rata untuk nanopartikel emas yang disintesis dengan asam alginat adalah 3,4 nm dan tidak bergantung oleh konsentrasi biopolimer. Komposit nanokomposit emas/biopolimer memiliki aktivitas antioksidan dan sifat katalitik yang tinggi.
8	Jaouen <i>et al.</i> 2010	Bionanokomposit emas-alginat berhasil dipreparasi dengan impregnasi film alginat dengan HAuCl ₄ yang diikuti dengan reduksi dengan glukosa. Rasio gugus manuronat per guluronat dalam polimer dan konsentrasi awal polimer mempengaruhi ketebalan film, jumlah ion Au ³⁺ yang

		ditrapping, dan fraksi volume nanopartikel Au namun tidak mempengaruhi ukuran koloid Au (sekitar 4 nm).
9	Chan <i>et.al.</i> , 2011	Enkapsulasi minyak telah dilakukan dengan Ca-alginat dan efisiensinya dipengaruhi oleh konsentrasi alginat, fraksi volume minyak dan tipe alginat. Emulsi minyak-alginat yang mengandung 30% volume minyak dan 25 g/L larutan alginat dengan kandungan tipe G yang tinggi, bersifat stabil dan efisiensinya mencapai 90% sebelum pengeringan.
10	Timgren <i>et al.</i> , 2011	Granula pati yang telah dihidrofobisasi dengan oktenil suksinat anhidrida (OSA) dapat menstabilkan emulsi Pickering. Ukuran tetesan yang dihasilkan (10 – 100 μm) dipengaruhi oleh konsentrasi pati.
11	Wei <i>et al.</i> , 2012	Emulsi minyak dalam air telah berhasil distabilkan menggunakan nanopartikel koloidal kitosan sebagai pengemulsi dan minyak diklorometana dalam larutan poli(laktat-ko-asam glikolat).
12	Zhu <i>et al.</i> , 2012	Emulsi Pickering yang mengandung minyak trigliserida (dalam <i>soybean oil</i> dan <i>olive oil</i>) telah berhasil distabilkan menggunakan nanopartikel CaCO_3 yang tidak dimodifikasi, dan memiliki tipe W/O. Tipe emulsi dapat berubah dengan perubahan hidrofobisitas nanopartikel.
13	Kubowicz <i>et al.</i> , 2010	Nanopartikel emas berukuran nano telah dipreparasi dan dimodifikasi untuk menstabilkan emulsi alkana dalam air. Campuran ligan heksana-undekanol pada permukaan nanopartikel dapat mengontrol <i>wettability</i> dan adsorpsi pada antarmuka minyak-air.
14	Larson-Smith dan Pozzo, 2012	Nanopartikel emas amfifilik yang dimodifikasi dengan alkanatiol dan PEG yang diterminasi dengan tiol dapat menstabilkan emulsi heksadekana dalam air. Emulsi yang dihasilkan stabil terhadap <i>coalescence</i> .
15	Noroozi	Pembentukan nanostruktur Ag sferis dan dendritik dapat

	<i>et.al.</i> , 2012	dilakukan dengan iradiasi gelombang mikro. Medium dan penstabil yang digunakan berturut-turut adalah air dan polivinil pirolidon (PVP). Dalam teknik ini tidak digunakan pereduksi.
16	Pandey <i>et.al.</i> 2012	Sintesis nanopartikel Ag berhasil dilakukan menggunakan <i>Cyamopsis tetragonaloba</i> (guar gum). Polisakarida tersebut berperan sebagai pereduksi dan <i>capping agent</i> . Nanopartikel yang diperoleh seragam dan berukuran 8 nm, dengan struktur kristal kubus berpusat muka.
17	Vasileva <i>et al.</i> , 2011	Sintesis nanopartikel Ag yang distabilkan oleh pati menggunakan D-glukosa sebagai pereduksi, dan teknik ultrasonik. Nanopartikel yang dihasilkan berukuran 14.4 ± 3.3 nm.
18	Saifuddin <i>et.al.</i> , 2011	Sintesis nanopartikel Ag yang dimodifikasi dengan ikatan silang dengan kitosan menggunakan iradiasi gelombang mikro untuk adsorpsi pestisida (Atrazine) dalam air.
19	Sharma <i>et.al.</i> 2012	Sintesis nanopartikel Ag menggunakan natrium alginat sebagai pereduksi dan penstabil, menghasilkan komposit nanopartikel Ag/alginat yang bersifat antibakteri. Komposit dicampurkan dengan berbagai konsentrasi kitosan untuk membentuk kompleks polielektrolit dalam bentuk film yang stabil. Film tersebut memiliki sifat antibakteri terhadap bakteri Gram positif dan negatif.
20	Liu <i>et.al.</i> 2009	Nanopartikel perak disintesis dengan iradiasi γ dengan adanya natrium alginat. Ukuran partikel yang diperoleh adalah sebesar 6-30 nm. Dispersi nanopartikel tersebut stabil selama lebih dari enam bulan pada temperatur kamar.
21	Dubas <i>et.al.</i> 2011	Nanopartikel perak yang dilapisi dengan natrium alginat (0,1 – 5 mM) didepositkan lapis demi lapis pada permukaan benang jahit poliamida. Pelapisan natrium alginat sangat mempengaruhi aktivitas antimikrob terhadap <i>Staphylococcus aureus</i> . Konsentrasi alginat paling rendah

		menghasilkan efisiensi antimikrobal paling tinggi.
22	Yang dan Pan, 2012	Sintesis nanopartikel perak dengan natrium alginat sebagai pereduksi dan penstabil telah dilakukan menggunakan teknik hidrotermal. Lapisan tipis nano Ag/alginat dapat diaplikasikan dalam SERS untuk rhodamine 6G. Efisiensi katalitik nanopartikel Ag yang dilapisi kalsium alginat dipelajari terhadap reaksi reduksi 4-nitrofenol menjadi 4-aminofenol dengan adanya NaBH_4 .



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kajian Pustaka Tentang Penelitian Yang Telah Dilakukan

2.1.1 Nanopartikel Au dan Ag – Sintesis dan Modifikasi

Studi tentang sintesis nanopartikel Au telah dilakukan dengan berbagai metode, dimulai dari metode Turkevitch yaitu reduksi HAuCl_4 dengan sitrat (Turkevitch *et al.*, 1951), atau dengan metode yang mirip, yang dikembangkan oleh Frens dengan membuat berbagai variasi rasio konsentrasi trinitrat/ion logam Au (Frens, 1973). Metode berikutnya yang dikembangkan yaitu metode Brust-Schiffrin yang menggunakan dua fasa, dengan tetraoktilamonium bromida (TOAB) sebagai zat transfer fasa, dan reduksi dilakukan dengan NaBH_4 sebagai reduktor, dalam dodekanatiol yang berperan sebagai *capping agent* (Brust *et al.*, 1994). Metode lain yang juga sering dimanfaatkan untuk sintesis antara lain yaitu metode gelombang mikro (Shen *et al.*, 2005), metode sonokimia (Sakai *et al.*, 2009), metode fotokimia (Marin *et al.*, 2008), dan metode bioreduksi (Irvani, 2011). Berbagai reduktor berupa polisakarida juga telah dilaporkan dalam sintesis nanologam Au, misalnya metilselulosa (Pal *et al.*, 2004), karboksimetil kitosan (Laudenslager *et al.*, 2008), natrium alginat (Pal dan Esumi, 2007), dan kalsium alginat (Saha *et al.*, 2010).

Seperti halnya untuk nanopartikel Au, sintesis nanopartikel Ag juga dapat dilakukan dengan berbagai metode seperti metode reduksi dengan natrium sitrat sebagai reduktor (disebut metode Lee-Meisel), metode reduksi dengan NaBH_4 sebagai reduktor (disebut metode Creighton), metode gelombang mikro (Nishioka *et al.*, 2011), metode fotokimia (Park *et al.*, 2011), metode mikroemulsi (Sun *et al.*, 2008), metode *reverse micelle* (Kim *et al.*, 2004) dan metode bioreduksi (Sharma *et al.*, 2009, Yang *et al.*, 2010).

Masalah stabilitas nanopartikel dapat diatasi dengan memodifikasi permukaan dengan berbagai senyawa misalnya tiol dan berbagai derivatnya, polimer, surfaktan, maupun material berpori seperti zeolit dan montmorillonite. Biopolimer seperti glikosaminoglikan, kitosan, dan hidrokoloid seperti agarose, alginat, hyaluronat dan *guar gum* dapat digunakan untuk tujuan stabilisasi

tersebut. Kitosan juga potensial sebagai penstabil nanopartikel Au dan Ag. Sintesis nanopartikel Ag yang dimodifikasi dengan ikatan silang dengan kitosan menggunakan iradiasi gelombang mikro dapat diaplikasikan untuk adsorpsi pestisida (Atrazine) dalam air (Saifuddin *et al.*, 2011). Selain polisakarida bermuatan positif seperti kitosan, polisakarida anionik seperti alginat juga potensial sebagai penstabil. Penelitian yang menggunakan alginat sebagai penstabil untuk nanopartikel emas telah banyak dilakukan, misalnya dalam sintesis secara fotokimia (Pal dan Esumi, 2007), dengan iradiasi gamma (Anh *et al.*, 2010), maupun reduksi kimia (Chen *et al.*, 2009, Shintaro *et al.*, 2005, Jaouen *et al.*, 2010). Dalam proses sintesis secara iradiasi gamma, alginat hanya berperan sebagai penstabil sedangkan dalam teknik reduksi kimia, alginat tidak hanya berperan sebagai penstabil namun juga sebagai reduktor ion logam prekursor. Penelitian tersebut sebagian besar hanya membahas tentang sintesis komposit nanopartikel Au/alginat. Shintaro *et al.* (2005) membahas tentang sifat antioksidan komposit tersebut dan potensinya dalam bidang biomedis. Sejauh ini belum ada penelitian yang mengkhususkan pada aplikasi komposit nanopartikel Au/alginat, khususnya sebagai penstabil emulsi.

Penelitian yang menggunakan alginat sebagai penstabil untuk nanopartikel perak juga telah banyak dilakukan, misalnya dengan teknik iradiasi gamma (Liu *et al.*, 2009), reduksi kimia (Sharma *et al.*, 2012), maupun secara hidrotermal (Yang dan Pan, 2012). Nanopartikel Ag yang diperoleh umumnya memiliki sifat antibakteri sehingga potensial untuk diaplikasikan dalam bidang biomedis. Aplikasi lainnya dari komposit nanopartikel Ag/alginat antara lain adalah sebagai substrat untuk SERS (*Surface Enhancement Raman Spectroscopy*) dan sebagai katalis (Yang dan Pan, 2012).

2.1.2 Sintesis nanopartikel Au dan Ag dengan teknik gelombang mikro

Berbagai penelitian menunjukkan bahwa nanopartikel Au dan Ag dapat disintesis dengan menggunakan bermacam-macam teknik, di antaranya adalah dengan menggunakan iradiasi gelombang mikro. Teknik sintesis dengan memanfaatkan radiasi gelombang mikro dapat diaplikasikan untuk sintesis nanopartikel baik dengan menggunakan zat pereduksi maupun tanpa zat

pereduksi. Pada umumnya digunakan pereduksi lemah dalam sintesis menggunakan gelombang mikro, karena pereduksi kuat tidak membutuhkan bantuan energi yang cukup tinggi seperti yang dihasilkan oleh gelombang mikro. Sebagai contoh, nanopartikel Au yang terlapisi oleh oktadesilamin telah berhasil disintesis dengan etanol sebagai pereduksi (Shen *et al.*, 2005). Pal dan Deb (2012) juga telah berhasil mensintesis nanopartikel Ag yang distabilkan oleh polivinilpirolidon (PVP) dengan glukosa sebagai pereduksi. Teknik sintesis dengan menggunakan zat pereduksi sekaligus penstabil telah dilaporkan oleh Chen *et al.* (2008) yang memanfaatkan karboksimetilselulosa yang akan terhidrolisis oleh gelombang mikro menghasilkan suatu aldosa yang dapat berperan sebagai pereduksi dalam sintesis nanopartikel Ag. Setelah nanopartikel terbentuk dan mengalami pertumbuhan, karboksimetilselulosa berperan sebagai penstabil bagi nanopartikel tersebut. Hu *et al.* (2008) menjelaskan dalam penelitiannya bahwa energi gelombang mikro berperan sangat penting dalam sintesis nanopartikel Ag menggunakan asam amino sebagai pereduksi dan pati sebagai penstabil. Energi gelombang mikro dapat menghasilkan pemanasan yang seragam sehingga lingkungan yang seragam untuk nukleasi dapat diperoleh, dan pada akhirnya didapatkan distribusi ukuran inti yang homogen serta kecenderungan pembentukan agregat yang cukup kecil. Hal ini berbeda dengan sintesis dengan kondisi eksperimental yang sama namun menggunakan teknik hidrotermal, yang menghasilkan agregat nanopartikel Ag. Sintesis nanopartikel Au yang memanfaatkan gelombang mikro dengan menggunakan pereduksi bahan alam seperti ekstrak tanaman juga pernah dipelajari, misalnya dengan ekstrak daun jambu (*Psidium guajava*) (Raghuandan *et al.*, 2009). Berdasarkan penelitian tersebut, terlihat bahwa pemanasan dengan gelombang mikro dapat memisahkan flavonoid dari matriksnya dalam larutan ekstraseluler daun jambu. Senyawa flavonoid tersebut berperan penting dalam biosintesis nanopartikel Au.

Noroozi *et al.* (2012) memperlihatkan bahwa nanopartikel Ag juga dapat disintesis dengan bantuan gelombang mikro tanpa adanya zat pereduksi. Daya gelombang mikro yang digunakan adalah 1100 W dengan frekuensi 2,45 GHz. Penelitian tersebut juga membandingkan antara sintesis dengan teknik gelombang mikro dan teknik pemanasan konvensional, yang menunjukkan bahwa teknik

gelombang mikro menghasilkan kurva distribusi ukuran partikel yang tajam sedangkan teknik pemanasan konvensional menghasilkan distribusi ukuran partikel yang sangat heterogen. Vargas-Hernandez *et al.* (2010) melaporkan bahwa nanopartikel Au dapat disintesis dengan teknik iradiasi gelombang mikro tanpa melibatkan zat pereduksi, dengan menggunakan prekursor AuCl_4^- dalam pelarut air. Gelombang mikro akan memecah molekul air menjadi radikal $\text{H}\cdot$ dan $\text{OH}\cdot$, dan radikal $\text{H}\cdot$ akan mengalami reaksi rekombinasi sebagai berikut.



Elektron tersolvasi yang dihasilkan dari persamaan 2.1 tersebut dapat mereduksi AuCl_4^- menghasilkan nanopartikel Au^0 . Vaks *et al.* (1994) telah menjelaskan bahwa reaksi disosiasi air dapat terjadi akibat paparan radiasi elektromagnetik pada frekuensi 2,5-10 GHz.

2.1.3 Sistem Emulsi yang Distabilkan oleh Partikel

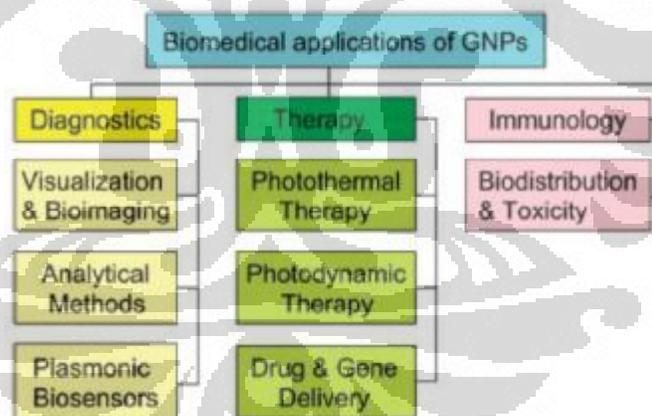
Penelitian menunjukkan bahwa tidak hanya surfaktan yang dapat menstabilkan sistem emulsi, namun partikel juga dapat memiliki fungsi yang sama seperti surfaktan (Saleh *et al.*, 2005). Dalam berbagai kasus, kombinasi nanopartikel dan surfaktan dapat bersifat sinergis dalam penstabilan sistem antarmuka maupun permukaan (Li *et al.*, 2008, Degen *et al.*, 2011). Emulsi juga dapat distabilkan oleh nanopartikel yang dimodifikasi sifat hidrofobik/hidrofiliknya. Sebagai contoh, granula pati yang dimodifikasi dengan oktenil suksinat anhidrida (OSA) untuk meningkatkan hidrofobitasnya, dapat menstabilkan emulsi minyak trigliserida dalam buffer fosfat (Timgren *et al.*, 2011). Nanopartikel emas yang telah dimodifikasi permukaannya dengan ligan heksana dan undekanol dapat menstabilkan emulsi alkana dalam air. Ligan pemodifikasi tersebut dapat dimanfaatkan untuk mengatur *wettability* dan dengan demikian juga dapat mengontrol adsorpsi yang terjadi pada antarmuka minyak-air (Kubowicz *et al.*, 2010). Nanopartikel emas yang dimodifikasi (dengan alkanatiol dan PEG yang diterminasi dengan tiol) sehingga bersifat amfifilik dapat menstabilkan emulsi heksadekana dalam air karena adsorpsi yang kuat pada antarmuka minyak-air dan udara-air (Larson-Smith dan Pozzo, 2012). Modifikasi nanopartikel emas dengan polimer hidrofilik (yaitu poli[poli(etilen glikol) metil

eter metakrilat]) dan hidrofobik (yaitu polistirena) juga dapat berperan sebagai surfaktan atau penstabil antarmuka, yaitu dalam polimerisasi suspensi Pickering (Liu *et al.*, 2008).

Nanopartikel biopolimer seperti kitosan juga telah dilaporkan memiliki kemampuan untuk menstabilkan emulsi diklorometana dalam larutan poli(laktatko-asam glikolat) (Wei *et al.*, 2012). Dalam kondisi tersebut, tidak dilakukan modifikasi permukaan terlebih dahulu, namun fasa minyak dimodifikasi dengan penambahan polimer membentuk interaksi baru yang menjembatani interaksi dengan nanopartikel kitosan.

2.1.4 Aplikasi nanopartikel Au dan Ag dalam bidang biomedis

Selama beberapa tahun terakhir, nanopartikel Au telah dipelajari secara intensif dalam bidang biomedis, antara lain mengenai aplikasinya dalam pengujian (*assay*) secara *in vitro*, pencitraan (*imaging*), sistem penghantaran obat, maupun terapi kanker. Aplikasi nanopartikel Au dalam bidang biomedis tersebut dituliskan secara lebih rinci dalam skema pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Skema aplikasi nanopartikel Au dalam bidang biomedis (Dykman dan Khlebtsov, 2012)

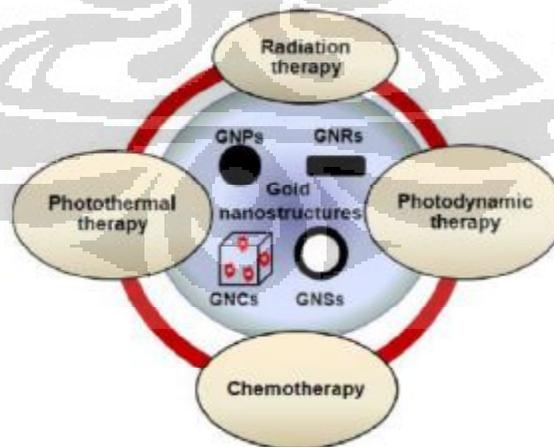
Aplikasi nanopartikel emas dalam deteksi biomolekul telah dilaporkan oleh berbagai penelitian, misalnya deteksi polinukleotida atau protein menggunakan nanopartikel emas yang terlapis oligonukleotida (Han *et al.*, 2000 dan Jin *et al.*, 2007). Nanopartikel emas juga telah dimanfaatkan untuk *immunoassay* (Hirsch *et al.*, 2003, 2005; Liu *et al.*, 2008), *protein assay* (Dykman

et al., 2005, Ho *et al.*, 2015), dan deteksi sel kanker (Kah *et al.*, 2007, Medley *et al.*, 2008). Studi lain menunjukkan bahwa emas *nanoshell* dapat diaplikasikan sebagai biosensor optis untuk mendeteksi interaksi streptavidin-biotin dalam darah manusia yang diencerkan secara *real time* (Wang *et al.*, 2008).

Untuk tujuan pencitraan, nanopartikel emas yang umum digunakan adalah nanopartikel yang berbentuk selain bulat, misalnya berbentuk batang. Emas nanobatang telah banyak dimanfaatkan untuk pencitraan sel, antara lain menggunakan hamburan cahaya SPR *dark-field* (Oyelere *et al.*, 2007) dan pencitraan fotoakustik (Li *et al.*, 2007). Pencitraan fotoakustik juga dapat diperoleh dengan menggunakan nanopartikel emas berbentuk kubus dengan panjang sisi 80 nm (Au-80) (Hu *et al.*, 2014). Pencitraan fotoakustik bermanfaat untuk memvisualisasikan dan membedakan jaringan tumor dari jaringan normal, dengan cara meningkatkan kontras (sebagai *contrast enhancement agent*). Nanokubus Au-80 tersebut dapat berperan sebagai zat pengontras karena menyerap radiasi daerah NIR (*near infrared*) dengan sangat kuat. Penggunaan nanopartikel emas yang menyerap radiasi daerah NIR dapat meningkatkan kemampuan pengontras pencitraan disebabkan semakin banyak perbedaan yang substansial dalam absorpsi optis (dengan demikian pembentukan gelombang fotoakustik lebih kuat) dibandingkan dengan kromofor pada jaringan endogen. Frangioni (2003) juga menjelaskan bahwa pada daerah inframerah dekat, absorbansi seluruh biomolekul mencapai minimum sehingga dapat menyediakan jendela optik yang jelas untuk pencitraan. Dengan pencitraan fotoakustik, berbagai molekul target dapat dideteksi secara simultan menggunakan antibodi monoklonal yang berbeda yang dikonjugasikan ke permukaan nanoemas batang yang berbeda jenis, dengan aspek rasio yang berbeda pula (Cai *et al.*, 2008).

Dibandingkan dengan nanobatang dan *nanoshell*, *nanocages* memiliki absorpsi dalam daerah inframerah dekat dan dalam waktu yang bersamaan masih dapat mempertahankan ukuran yang kecil (misalnya dengan panjang sisi sekitar 30 nm). Karena karakteristiknya tersebut, *nanocages* emas termasuk dalam golongan zat peningkat kontras (*contrast enhancement agents*) yang ideal untuk digunakan dalam pencitraan optis seperti *optical coherence tomography* (OCT) (Hu *et al.*, 2006).

Penggabungan antara obat-obatan/produk farmasi dengan nanopartikel Au telah menjadi topik penelitian yang menarik dalam bidang biomedis. Hal ini disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya adalah bahwa nanopartikel Au memiliki kemampuan untuk mengikat sejumlah besar molekul organik, toksisitas yang rendah, dan absorpsi optis yang kuat serta dapat diatur (*tunable*). Karakteristik yang menarik tersebut menjadikan nanopartikel banyak diaplikasikan sebagai zat pembawa (*carrier*) untuk obat dan vaksin menuju sel target atau jaringan tubuh tertentu. Secara umum, hal ini dapat dicapai dengan memodifikasi permukaan nanopartikel Au dengan zat tertentu sehingga dapat berinteraksi secara efektif dengan obat atau biomolekul lain yang diinginkan. Dibandingkan dengan sistem penghantaran obat yang biasa, sistem penghantaran obat dengan memanfaatkan nanopartikel dapat memungkinkan konsentrasi obat yang tinggi untuk dilepaskan ke dalam jaringan yang dituju, sehingga dapat meningkatkan efisiensi penggunaan obat untuk mematikan sel patogenik, dan lebih sedikit efek samping (Alkilany *et al.*, 2011). Selain itu, luas permukaan nanopartikel yang tinggi sangat menguntungkan untuk meningkatkan kelarutan dan stabilitas obat, serta parameter farmakokinetik (Ghosh *et al.*, 2008). Karakteristik nanopartikel Au yang menonjol baik dari segi kimia, fisika, maupun foto-fisika dapat dieksploitasi untuk mengontrol proses transport maupun pelepasan obat dalam sel target (Pissuwan *et al.*, 2011).



Gambar 2.2 Skema kemungkinan terapi kombinasi untuk penanganan kanker

Di antara sistem nanopartikel anorganik lainnya, nanostruktur emas memainkan peranan penting dalam terapi kanker karena beberapa alasan : 1) memiliki karakteristik yang disebut dengan permeabilitas dan retensi yang meningkat (*enhanced permeability and retention effects*, EPR) yang menjadikannya terakumulasi dalam jaringan tumor hingga jumlah tertentu yang lebih tinggi dibandingkan dengan dalam jaringan yang normal (Greish, 2010), 2) dapat meningkatkan kerusakan sel kanker yang diinduksi oleh radiasi dan obat antikanker, 3). Menghasilkan panas pada paparan radiasi UV dan NIR (*near infrared*) sehingga memungkinkan kerusakan sel kanker melalui ablasi termal, 3) meningkatkan penghantaran obat anti kanker yang sangat tidak larut dalam air atau tidak stabil dalam lingkungan biologis, 4) meningkatkan *lifetime* obat dan zat *imaging* melalui modifikasi permukaan nanopartikel untuk menghindari kehilangan/lepasnya obat yang disebabkan oleh pembersihan dan metabolisme yang cepat (Brown *et al.*, 2010, Chithrani *et al.*, 2010). Oleh karena itu, nanostruktur emas sekarang banyak digunakan sebagai zat terapi untuk terapi radiasi, kemoterapi, terapi fototermal, dan terapi fotodinamik. Potensi nanostruktur emas yang besar dalam bidang terapi tersebut memungkinkan inovasi yang mengarah pada terapi kombinasi yang efektif melawan kanker. Hal ini diilustrasikan dalam Gambar 2.2.

Peningkatan yang signifikan dalam pembasmian sel kanker yang diinduksi oleh laser telah dipelajari dengan menggunakan laser pada daerah inframerah dekat. Ketika radiasi pada daerah inframerah dekat mengenai nanopartikel emas dengan bentuk tertentu (misalnya nanobatang), elektron pita konduksi yang tereksitasi akan kembali ke keadaan dasar (*ground state*) sambil melepas energi sebagai panas ke medium di sekelilingnya. Panas yang dilepaskan tersebut dapat menimbulkan kerusakan sel kanker. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa nanoemas tersebut bersifat sebagai “pemanas” (Huang *et al.*, 2008, Jain *et al.*, 2008). Efek fototermal tersebut merupakan prinsip dasar yang digunakan dalam terapi kanker.

Efektivitas nanopartikel emas sebagai zat aktif dalam terapi kanker sangat dipengaruhi oleh ukuran dan bentuk partikel. Beberapa studi menunjukkan bahwa nanopartikel emas dengan ukuran 30-50 nm menunjukkan efek antikanker yang

baik. Penelitian juga membuktikan bahwa nanopartikel emas dalam bentuk ireguler memiliki efek antikanker yang lebih baik dibandingkan dengan bentuk *polysphaped*, hampir bulat, atau bulat. Penjelasan yang paling mungkin adalah bahwa bentuk yang tak terprediksi, kesempatan untuk berada di dalam sel dan juga adsorpsi yang non-spesifik pada permukaan sel lebih tinggi dibandingkan dengan partikel dengan bentuk yang lain (Raghunandan *et al.*, 2011).

Penelitian yang dilakukan oleh Zharov *et al.* (2006) dan Pissuwon *et al.* (2007) memperlihatkan bahwa nanopartikel emas dalam bentuk batang telah berhasil diaplikasikan untuk terapi fototermal. Penggunaan nanobatang emas tersebut dapat menghasilkan kenaikan temperatur dapat mencapai ~ 10 °C hingga mendekati 1000 °C, bergantung pada daya laser, waktu iradiasi, dan konsentrasi nanopartikel emas. Bahkan perubahan temperatur yang sedang pun cukup untuk menyebabkan terjadinya kerusakan yang irreversibel terhadap bakteri patogen, sel kanker, maupun jaringan tumor *in vivo* (Norman *et al.*, 2008, Dickerson *et al.*, 2008, von Maltzahn *et al.*, 2009). Emas *nanoshell* yang memiliki ukuran besar (diameter sekitar 100–300 nm) juga memiliki puncak spektra SPR pada daerah inframerah dekat (Loo *et al.*, 2005), sehingga juga sesuai untuk terapi kanker, begitu juga bentuk-bentuk nanopartikel emas yang lain misalnya emas *nanocages* yang berongga (Chen *et al.*, 2007) atau silika *nanoshell* yang berlapis emas (Loo *et al.*, 2005).

Selain nanopartikel emas, nanopartikel perak juga memiliki potensi yang besar untuk diaplikasikan dalam bidang biomedis. Telah diketahui secara luas bahwa nanopartikel Ag tidak bersifat toksik terhadap tubuh manusia pada konsentrasi yang sangat rendah dan memiliki aktivitas antibakteri (Baker *et al.*, 2005). Ion Ag^+ dan senyawa berbasis Ag bersifat toksik terhadap mikroorganisme dan memiliki efek biosida yang kuat terhadap paling tidak 12 spesi bakteri termasuk bakteri multiresisten seperti *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus* (MRSA), sebagaimana *multidrug-resistant Pseudomonas aeruginosa*, *ampicillin-resistant E. coli* O157:H7 dan *erythromycin-resistant S. pyogenes* (Lara *et al.*, 2010, Shahverdi *et al.*, 2007, Sondi dan Salopak-Sondi, 2004) menunjukkan bahwa nanopartikel Ag merupakan biosida yang efektif dan memiliki spektrum yang luas terhadap bakteri yang resisten obat. Hal ini yang menjadikan

nanomaterial tersebut merupakan kandidat yang potensial untuk aplikasinya dalam produk farmasi dan peralatan medis yang membantu mencegah transmisi bakteri patogen yang resisten obat dalam berbagai lingkungan klinis (Lara *et al.*, 2010, Yamanaka *et al.*, 2005).

Peningkatan kegunaan nanopartikel perak sebagai antibakteri dan antifungal dalam produk perawatan luka dan peralatan medis, termasuk *dental work* dan katheter (Catauro *et al.*, 2004, Crabtree *et al.*, Khare *et al.*, 2007). Perak dalam bentuk padatan logam juga telah digunakan untuk *surgical prosthesis* dan *splints*, fungisida, and *coinage*. Senyawa perak yang terlarut misalnya dalam bentuk garam perak, telah digunakan untuk *treatment* penyakit mental, epilepsi, kecanduan nikotin, gastroentritis, stomatitis (Alidaee *et al.*, 2005, Tanweer dan Hanif, 2008), dan penyakit yang ditularkan secara seksual, termasuk sipilis gonorrhoea (Gougeon *et al.*, 1996). AgNO₃ sebagai obat tetes mata, telah digunakan oleh para pediatrik untuk mencegah *gonococcal ophthalmic neonatorum* pada bayi yang baru lahir (Hoyme, 1993). Zat lain yang diturunkan dari perak, seperti krim silver sulfadiazine (AgSD), telah digunakan oleh dokter bedah sebagai *treatment* topikal pada luka bakar, selama lebih dari 60 tahun (George *et al.*, 1997, Illingworth *et al.*, 2000).

Mekanisme penghambatan aktivitas mikroorganisme oleh ion Ag⁺ belum sepenuhnya terjelaskan namun nanopartikel Ag dapat berinteraksi dengan proses molekuler dalam rentang yang lebar di dalam lingkungan mikroorganisme mengakibatkan hambatan pertumbuhan, hilangnya infektivitas dan pada akhirnya menyebabkan kematian sel. Kemampuan tersebut dipengaruhi oleh bentuk (Pal *et al.*, 2007), ukuran (Yen *et al.*, 2009), konsentrasi nanopartikel Ag (Asharani *et al.*, 2009) dan sensitivitas spesi mikrob terhadap perak (Illingworth *et al.*, 2005, Yamanaka *et al.*, 2005, Lu *et al.*, 2008, Ruparelia *et al.*, 2008). Beberapa studi menunjukkan bahwa muatan positif pada ion Ag merupakan hal yang krusial untuk aktivitas antimikrob melalui tarik-menarik elektrostatik antara membran sel yang bermuatan negatif dan nanopartikel yang bermuatan positif (Hamouda *et al.*, 2000, Dibrov *et al.*, 2002, Dragieva *et al.*, 1999). Sondi dan Salopek-Sondi (2004) melaporkan bahwa aktivitas antimikrob nanopartikel perak terhadap bakteri Gram negatif bergantung pada konsentrasi nanopartikel Ag dan sangat berkaitan dengan

pembentukan lubang pada dinding sel bakteri. Nanopartikel Ag yang terakumulasi dalam membran bakteri merusak permeabilitas membran dan mengakibatkan kematian sel. Namun beberapa studi tersebut melibatkan ion Ag yang bermuatan positif dan nanopartikel Ag yang bermuatan negatif, sehingga hal ini tidak cukup untuk menjelaskan mekanisme antimikrob pada nanopartikel Ag yang bermuatan positif. Oleh karena itu dimungkinkan terdapat mekanisme yang lain. Amro *et al.* (2000) menyarankan terjadinya penipisan logam yang dapat menyebabkan terbentuknya lubang dengan bentuk irregular pada membran bagian luar dan mengubah permeabilitas membran yang disebabkan oleh pelepasan molekul lipopolisakarida dan membran protein secara progresif. Sondi dan Salopek-Sondi (2004) berspekulasi bahwa mekanisme yang menyebabkan degradasi struktur membran E. coli selama perlakuan dengan nanopartikel Ag. Meskipun berbagai kesimpulan tersebut melibatkan beberapa tipe mekanisme pengikatan, namun interaksi antara nanopartikel Ag dengan komponen dalam membran bagian luar belum jelas. Danilczuk *et al.* (2006) melaporkan radikal bebas yang dihasilkan oleh Ag melalui studi *electron spin resonance* (ESR) nanopartikel Ag. Hal ini dipelajari lebih lanjut oleh Kim *et al.* (2007) yang meneliti kaitan antara ESR dengan aktivitas antimikrob dan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa radikal bebas dihasilkan pada permukaan nanopartikel Ag dan bertanggungjawab terhadap aktivitas antimikrob.

2.2 Tinjauan Teoritis

2.2.1 Nanopartikel : Definisi, Aplikasi, Sintesis

Partikel dengan ukuran 1– 100 nm dinamakan dengan nanopartikel (dalam beberapa studi tertentu, rentang ini diperluas menjadi sampai 1000 nm) meskipun jika disesuaikan dengan unit Sistem Internasional (SI) nanopartikel seharusnya hanya mencakup partikel yang berukuran 1 – 10 nm (Sergeev, 2001).

Material dengan ukuran 1 – 100 nm memiliki rasio luas permukaan : volume total yang sangat besar, sehingga sifat-sifat material pada ukuran tersebut tidak mengikuti hukum-hukum fisika klasik yang berlaku untuk sistem bulk. Dengan demikian berbagai sifat material baik sifat fisik seperti titik leleh, sifat

mekanis, sifat optik, sifat magnet, maupun sifat kimia seperti reaktivitas kimia dan sifat katalitik, sangat berbeda dibandingkan dengan sifatnya dalam fasa *bulk*.

Berdasarkan material yang dipreparasi menjadi nanopartikel, sebagian besar nanomaterial digolongkan menjadi material berbasis karbon, material berbasis logam, dendrimer, dan komposit. Salah satu jenis material berbasis logam adalah nanopartikel logam mulia, dan yang paling sering dipelajari adalah nanopartikel Au, Ag, Pt, dan Pd.

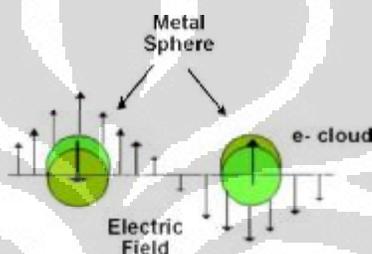
Berdasarkan karakteristiknya, nanopartikel logam dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti katalisis, sensor, maupun biomedis. Katalis yang dipreparasi dari nanopartikel memiliki luas permukaan yang tinggi untuk berinteraksi dengan senyawaan kimia dibandingkan dengan katalis dengan ukuran partikel lebih besar sehingga efektivitasnya lebih besar. Proses katalisis menggunakan nanopartikel telah dipelajari baik untuk sistem homogen maupun heterogen (Cortie dan Van der lingen, 2002). Nanoteknologi juga dapat diaplikasikan dalam bidang biomedis, khususnya untuk diagnosis dan therapeutik karena reaktivitasnya yang tinggi terhadap sel dan stabilitas termalnya yang tinggi selama proses translokasi ke dalam sel (Tiwari *et al.*, 2011). Sifat optis nanologam dalam hal perubahan resonansi surface plasmon (SPR) dalam larutan yang bergantung pada jarak antar partikel telah dimanfaatkan secara luas dalam sistem sensor, salah satunya adalah sensor untuk molekul biologis yang berkaitan dengan tujuan medis (Moore dan Frédéric, 2006).

Permukaan nanologam sering dimodifikasi dengan menambahkan *capping agent* dengan tujuan untuk meningkatkan kestabilan serta untuk meningkatkan aktivitas tertentu yang diinginkan. Salah satu material yang paling banyak digunakan sebagai *capping agent* adalah polimer, baik polimer sintesis maupun biopolimer. Pelapisan pada permukaan nanopartikel juga dapat berfungsi untuk mengubah sifat hidrofobisitas dan *wettability*. Hal ini penting dalam kaitannya dengan peran nanopartikel sebagai penstabil emulsi Pickering.

2.2.1.1 Karakteristik Optis Nanopartikel (*Surface Plasmon Resonance, SPR*)

Salah satu karakteristik yang dominan pada nanopartikel logam adalah sifat optisnya. Dengan berubahnya ukuran dan bentuk nanopartikel, warna yang

teramati juga berubah. Nanobola emas memiliki warna karakteristik merah, sedangkan nanobola perak berwarna kuning. Warna ini disebabkan oleh kumpulan osilasi elektron dalam pita konduksi, yang dikenal dengan osilasi *surface plasmon* (Eustis dan El-Sayed, 2006). Plasmon permukaan dapat dideskripsikan sebagai kumpulan osilasi elektron pada pita konduksi. Absorpsi yang kuat dapat terjadi akibat kopling antara radiasi elektromagnetik yang datang dengan plasmon permukaan pada antarmuka antara partikel dengan medium di sekeliling partikel (Gambar 2.3). Penyerapan energi yang terjadi ini dinyatakan sebagai absorbansi yang dikenal dengan istilah pita plasmon permukaan.



Gambar 2.3 Penggambaran interaksi antara awan elektron logam dengan radiasi elektromagnetik yang datang

Karena dibatasi pada permukaan, osilasi kolektif dari elektron bebas tersebut sensitif terhadap perubahan ukuran partikel. Makin kecil diameter, energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi gerakan elektron plasmon permukaan secara kolektif makin meningkat. Untuk nanopartikel Au dengan diameter sekitar 5 nm, energi yang dibutuhkan tersebut hampir sama dengan energi sinar tampak. Pada kondisi tersebut partikel akan mengabsorpsi pada panjang gelombang dengan absorbansi maksimum pada sekitar 520 nm. Nanopartikel Au dengan diameter lebih dari 5 nm memiliki absorbansi maksimum pada panjang gelombang yang lebih besar. Sebagai contoh, nanopartikel emas sferis dapat disintesis dengan reduksi menggunakan etanol, menghasilkan diameter sekitar 12 nm. Dispersi nanopartikel tersebut dalam sikloheksana dapat menghasilkan puncak absorbansi SPR pada 530 nm, yang sesuai dengan hasil penelitian lain (Das *et al.*, 2011).

Resonansi plasmon permukaan juga sangat sensitif terhadap perubahan sifat dielektrik medium di sekelilingnya. Medium dengan konstanta dielektrik

tinggi memiliki polarisabilitas lebih tinggi dan sehingga kopling dengan elektron plasmon permukaan akan terjadi dengan spontan dan energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi gerakan elektron plasmon permukaan menjadi berkurang. Oleh karena itu puncak SPR akan terjadi pada panjang gelombang yang lebih besar.

Beberapa model telah digunakan untuk mendeskripsikan absorpsi plasmon permukaan, dan salah satunya adalah teori Mie. Dalam 99 tahun terakhir, teori Mie telah berhasil diaplikasikan dalam perhitungan ekstingsi cross-section nanopartikel logam mulia. Gustav Mie memecahkan masalah difraksi sinar dengan pendekatan bola tunggal menggunakan elektrodinamika klasik. Teori Mie menjelaskan keterkaitan antara ukuran dan bentuk nanopartikel terhadap panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR sebagai berikut (Mie, 1908).

$$\sigma_{ext} = 2 \frac{\pi}{k^2} \sum_{s=1}^{\infty} (2s+1) \text{Re}(a_s + b_s) \dots\dots\dots 2.2$$

$$\sigma_{sca} = 2 \frac{\pi}{k^2} \sum_{s=1}^{\infty} (2s+1) (|a_s|^2 + |b_s|^2) \dots\dots\dots 2.3$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \dots\dots\dots 2.4$$

σ_{ext} adalah ekstingsi cross-section, σ_{sca} hamburan cross-section dan σ_{abs} adalah absorpsi cross-section. Re adalah bagian riil dari koefisien hamburan a_s dan b_s , yang bergantung pada radius partikel. $k = (2\pi N)/\lambda$ merupakan vektor gelombang sinar datang. Koefisien hamburan a_s dan b_s dinyatakan sebagai berikut,

$$a_s = \frac{m \psi_s(mx) \psi'_s(x) - \psi'_s(mx) \psi_s(x)}{m \psi_s(mx) \eta'_s(x) - \psi'_s(mx) \eta_s(x)} \dots\dots\dots 2.5$$

$$b_s = \frac{\psi_s(mx) \psi'_s(x) - m \psi'_s(mx) \psi_s(x)}{\psi_s(mx) \eta'_s(x) - m \psi'_s(mx) \eta_s(x)} \dots\dots\dots 2.6$$

Dalam persamaan 2.4 dan 2.5, $m = \eta/\eta_m$, dan $x = kR$. R adalah radius partikel bulat, η adalah indeks refraksi partikel bulat, dan η adalah indeks refraksi medium di sekelilingnya yang tidak menyerap radiasi. ψ_s dan η_s adalah fungsi Riccati-Bessel partikel bulat. Resultan medan listrik dan medan magnet di dalam partikel bulat dinyatakan sebagai suatu seri multipolar dari harmonik sferis dengan simetri yang berbeda. $m = 1$ menunjukkan eksitasi dipolar dan $m = 2$ menunjukkan osilasi kuadrupolar, dan seterusnya.

Persamaan matematis yang lengkap telah dipublikasikan oleh Bohren dan Huffman (1998). Jika radiasi datang mengenai suatu nanopartikel logam, medan listrik yang beresilasi menyebabkan eksitasi kolektif dari elektron pita konduksi. Pergerakan elektron menuju muatan positif yang statis menghasilkan polarisasi nanopartikel. Absorpsi dan hamburan sinar datang oleh partikel bergantung oleh komposisi kimia, ukuran, bentuk, konstanta dielektrik medium di sekelilingnya, dan adanya kopling antara koloid dengan zat terlarut yang teradsorpsi.

Bertolak belakang dengan pengaruh ukuran ekstrinsik terhadap ekstingsi *cross-section*, pengaruh ukuran intrinsik hanya disebabkan oleh ketergantungan ukuran pada konstanta dielektrik logam. Jika ukuran partikel lebih kecil dari jalan bebas rata-rata dari elektron pita konduksi, besarnya nilai bagian riil ($\epsilon'(\omega)$) dan imajiner ($\epsilon''(\omega)$) dari fungsi dielektrik partikel dapat terpengaruh dan menjadi tergantung pada ukuran (*size-dependent*). Dengan menggunakan ketergantungannya terhadap ukuran dan berdasarkan model Drude, fungsi dielektrik dapat dihitung dengan persamaan berikut (Kreibig dan Vollmer, 1995).

$$\epsilon'(\omega, r) = \epsilon'_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_d^2)} - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_r^2)} \dots\dots\dots 2.7$$

$$\epsilon''(\omega, r) = \epsilon''_{bulk} + \frac{i\omega_p^2\omega_r}{\omega(\omega^2 + \omega_r^2)} - \frac{i\omega_p^2\omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} \dots\dots\dots 2.8$$

Jika konstanta *damping* partikel logam adalah ω_d , yang merupakan kebalikan dari waktu tumbukan untuk elektron pita konduksi, meningkat karena tumbukan tambahan dengan perbatasan partikel, ω_r dapat diperoleh dengan,

$$\omega_r = \omega_d + B \frac{v_f}{r} \dots\dots\dots 2.9$$

v_f adalah kecepatan elektron pada level Fermi dan B adalah kuantitas yang bergantung pada teori dengan orde 1.

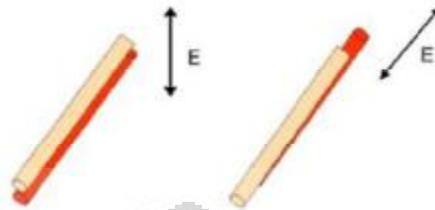
Seperti telah dijelaskan dalam paragraf sebelumnya, kopling antara partikel logam dengan zat terlarut yang terikat pada permukaan partikel dapat mempengaruhi absorpsi dan hamburan sinar, sehingga fungsionalisasi permukaan nanopartikel akan berpengaruh terhadap absorbansi maupun panjang gelombang puncak SPR. Senyawa yang teradsorpsi pada permukaan nanopartikel dapat menyebabkan perubahan warna yang sebanding dengan besarnya perubahan indeks refraksi daerah di sekitar permukaan nanopartikel. Untuk sinar tampak, hanya perubahan indeks refraksi yang terjadi pada jarak sekitar 200 nm dari permukaan partikel saja yang dapat mengubah sifat optis nanopartikel. Untuk nanopartikel dengan ukuran tetap, kurva antara absorbansi SPR maksimum lawan indeks refraksi dari medium di sekelilingnya seringkali berupa suatu garis lurus. Kurva semacam itu umum dijumpai dalam literatur spektroskopi SPR dan disebut dengan fungsi respons. Fungsi ini dinyatakan dalam bentuk persamaan responsivitas.

$$\Delta\lambda_{maks} = m\eta \dots\dots\dots 2.10$$

$\Delta\lambda_{maks}$ merupakan pergeseran puncak SPR, η merupakan indeks refraksi medium, dan m merupakan responsivitas nanopartikel. Responsivitas yang tinggi mengindikasikan pergeseran panjang gelombang yang besar pada perubahan indeks refraksi medium. Sifat semacam ini sangat dibutuhkan dalam sistem sensor yang berbasis SPR (Jung *et al.*, 1998).

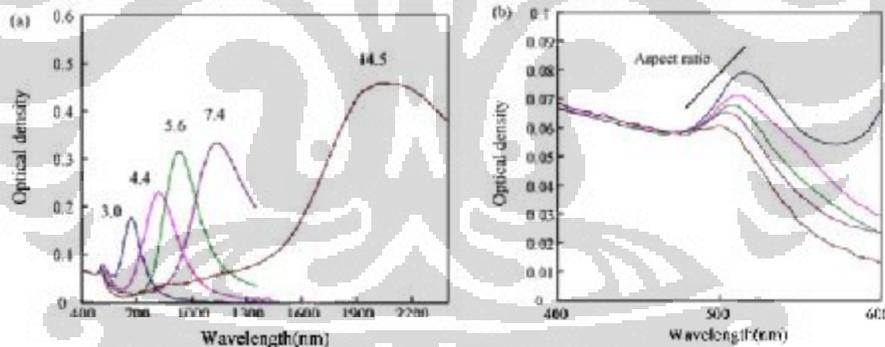
Selain bergantung pada ukuran partikel, konstanta dielektrik, dan indeks refraksi, puncak SPR juga memiliki ketergantungan terhadap bentuk partikel. Hal ini dapat dijelaskan dengan cara mempelajari perbedaan warna koloid partikel yang diamati menggunakan sinar terpolarisasi yang paralel dan tegak lurus pada partikel. Untuk nanopartikel emas berbentuk batang, absorpsi plasmon terpisah menjadi dua, yang berkaitan dengan osilasi elektron bebas sepanjang dan tegak lurus terhadap sumbu panjang dari nanobatang. Hal ini diilustrasikan dalam

Gambar 2.4. Kedua jenis SPR tersebut berturut-turut dinamakan dengan SPR transversal dan SPR longitudinal.



Gambar 2.4 Mode resonansi plasmon transversal dan longitudinal pada partikel berbentuk batang

Puncak SPR transversal berada pada panjang gelombang sekitar 520 nm, sedangkan SPR longitudinal memiliki panjang gelombang yang lebih besar, bergantung pada aspek rasio nanobatang tersebut. Dengan meningkatnya aspek rasio, puncak SPR longitudinal bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar. Hal ini diperlihatkan dalam Gambar 2.5a. Pergeseran juga terjadi pada puncak SPR transversal yaitu ke arah panjang gelombang yang lebih kecil, yang diikuti dengan penurunan intensitas (Gambar 2.5b) (Sharma *et al.*, 2009).



Gambar 2.5 Pengaruh aspek rasio terhadap panjang gelombang SPR (Bijanazadeh *et al.*, 2012)

2.2.1.2 Sintesis nanopartikel

Nanopartikel dapat disintesis dengan dua pendekatan yang berbeda yaitu *top-down* dan *bottom-up*. Pendekatan *bottom-up* memiliki beberapa kelebihan antara lain melibatkan proses yang sederhana dan cepat, serta kemudahannya dalam menghasilkan morfologi *self-assemble* yang isotropik maupun anisotropik. Teknik *bottom-up* yang dapat digunakan untuk mensintesis nanopartikel antara

lain meliputi reduksi secara kimia, elektrokimia, sonokimia, termal, dan fotokimia. Pemilihan teknik reduksi, waktu reaksi, dan material *capping* sangat menentukan ukuran dan bentuk nanopartikel yang dihasilkan. Bentuk nanopartikel seperti bola, batangan, kubus, piringan, kawat, tabung, cabang, prisma segitiga dan tetrahedral telah dihasilkan untuk nanopartikel emas, perak, dan platinum dengan berbagai teknik reduksi dan material *capping*. Dalam sintesis nanopartikel dengan teknik reduksi kimia, ukuran maupun distribusi ukuran partikel dapat diatur dengan mengontrol rasio [garam prekursor]/[reduktor].

Beberapa reaksi reduksi kimia dapat berjalan pada temperatur kamar, namun sebagian besar membutuhkan temperatur yang lebih tinggi untuk laju reaksi yang lebih tinggi. Energi yang digunakan untuk memanaskan media dapat berupa pemanasan termal konvensional, iradiasi laser, ultrasonik, radiasi gelombang mikro pada frekuensi tetap, iradiasi UV, dan sebagainya. Di antara berbagai jenis energi yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis, energi gelombang mikro termasuk energi yang sangat potensial dalam menghasilkan nanopartikel dengan ukuran yang kecil dan homogenitas yang tinggi serta efisien dari segi waktu reaksi.

Gelombang mikro merupakan salah satu bentuk energi elektromagnetik yang memiliki rentang frekuensi 300 – 300.000 MHz. Dengan memvariasikan frekuensi (panjang gelombang) dari medan yang diaplikasikan, suatu gelombang mikro dapat melakukan penetrasi terhadap material target dengan kedalaman yang berbeda. Untuk aplikasi industri, keilmuan, maupun bidang medis, penggunaan frekuensi 2450 MHz lebih disukai karena memiliki kedalaman penetrasi yang tepat untuk berinteraksi dengan sampel skala laboratorium dan ketersediaan sumber daya yang menyediakan frekuensi tersebut.

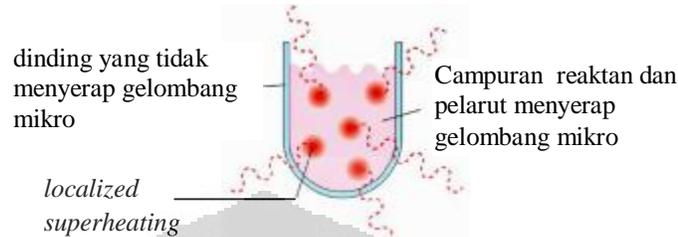
Radiasi gelombang mikro memanaskan material melalui proses yang mengkonversikan energi radiasi menjadi energi termal. Ketika molekul-molekul polar atau ion mengalami orientasi dengan adanya medan listrik AC, molekul atau ion tersebut akan kehilangan energi dalam bentuk panas karena adanya gesekan molekular (Huang *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2010).

Radiasi gelombang mikro dapat menghasilkan laju pemanasan yang lebih tinggi daripada pemanasan konvensional melalui konduksi. Pada pemanasan

konduktif, panas dialirkan menuju pelarut dan reaktan melalui dinding wadah. Proses ini lambat dan tidak efisien untuk mentransfer energi karena sangat bergantung pada konduktivitas termal material yang akan ditembus. Hal ini mengakibatkan temperatur wadah lebih tinggi dibandingkan temperatur campuran reaktan di dalam wadah, hingga waktu yang cukup untuk mencapai kesetimbangan termal antara wadah dan isinya. Proses untuk mencapai kesetimbangan termal tersebut dapat memakan waktu yang lama. Tidak seperti halnya pemanasan konvensional, radiasi gelombang mikro memanaskan material melalui *dielectric loss*, yang mengubah energi radiasi menjadi energi termal.

Mekanisme pemanasan menggunakan gelombang mikro dapat terjadi melalui 2 cara, yaitu polarisasi dipolar dan konduksi ionik. Mekanisme lain yang dinamakan polarisasi antarmuka merupakan gabungan dari kedua mekanisme di atas. Polarisasi dipolar terjadi pada sistem yang mengandung molekul polar seperti air. Molekul polar tersebut akan menata dirinya dengan cara rotasi menyesuaikan dengan arah medan listrik dari gelombang mikro. Untuk mendapatkan efek termal, frekuensi gelombang mikro diatur sehingga dalam medan listrik, perbedaan fasa antara rotasi dipol dan medan yang listrik yang terarah mengakibatkan gesekan dan tumbukan molekular yang menghasilkan pemanasan dielektrik (Gabriel *et al.*, 1998, Kappe, 2005). Dalam pemanasan secara konduksi ionik, partikel bermuatan (ion) dalam sampel mengalami osilasi karena pengaruh medan listrik dan menghasilkan arus listrik. Arus tersebut mengalami hambatan internal karena tumbukan spesi bermuatan dengan molekul atau atom tetangga, yang menyebabkan material menjadi panas (Metaxas, 1996, Ponne, 1996). Dibandingkan dengan polarisasi dipolar, pemanasan secara konduksi ionik memiliki pengaruh yang lebih besar dalam menghasilkan panas (Keiko, 2003). Kedua mekanisme tersebut menghasilkan pemanasan yang efektif dan tidak menghasilkan gradien temperatur seperti yang dijumpai dalam sistem pemanasan konvensional. Pemanasan dengan gelombang mikro menghasilkan pemanasan tinggi yang terlokalisasi (*localized superheating*) sebagaimana diilustrasikan oleh Gambar 2.6. Berdasarkan penjelasan tersebut, dapat disimpulkan bahwa pemanasan menggunakan gelombang mikro dapat mengatasi

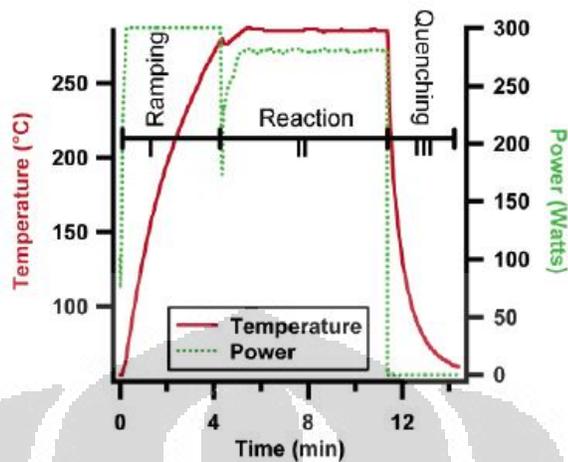
masalah ketidakhomogenan karakteristik produk yang dihasilkan, khususnya dalam hal ukuran, bentuk partikel dan distribusi ukuran partikel.



Gambar 2.6 Skema pemanasan sampel dengan gelombang mikro

Dalam sintesis dengan metode gelombang mikro, daya dan waktu iradiasi berpengaruh terhadap ukuran nanopartikel. Jika daya lebih kecil dan waktu iradiasi lebih pendek, maka akan terjadi ketidaksempurnaan dalam sistem. Penelitian tentang sintesis nanopartikel Ag menggunakan pereduksi berupa asam amino yang dilakukan oleh Hu *et. al.* (2008) menunjukkan bahwa kenaikan daya gelombang mikro dari 30 hingga 120 W dapat mereduksi waktu pemanasan dan menghasilkan nanopartikel Ag dengan ukuran yang lebih kecil (sekitar 23-28 nm). Alasan yang mungkin adalah bahwa daya yang lebih tinggi dapat menghasilkan pembentukan inti yang lebih banyak, dan pada konsentrasi prekursor Ag yang sama, ukuran rata-rata nanopartikel yang dihasilkan menjadi lebih kecil.

Reaksi yang dibantu oleh gelombang mikro berjalan melalui 3 tahap (Gambar 2.7), yaitu *temperature ramping* atau pemanasan sekejap untuk menginisiasi nukleasi, tahap pertumbuhan, dan tahap peredaman termal yang cepat untuk mengontrol terjadinya *Ostwald ripening* (reaksi terminasi). Proses nukleasi dapat tercapai dengan peningkatan temperatur yang cepat dari temperatur kamar hingga 280 °C pada daya sekitar 300-400 W. Setelah reaksi berjalan dengan sempurna, aliran daya gelombang mikro diputus supaya reaksi mengalami terminasi dan aliran udara ditingkatkan untuk mendinginkan larutan. Proses ini disebut dengan peredaman reaksi yang bertujuan untuk meminimalkan distribusi ukuran partikel yang dihasilkan dari *Ostwald ripening*.



Gambar 2.7 Tiga tahapan dalam reaksi yang dibantu oleh gelombang mikro (Gerbec *et al.*, 2005)

Pembentukan produk dengan teknik pemanasan gelombang mikro bergantung pada daya yang diaplikasikan (P) dan laju pemanasan (dT/dt). Laju pemanasan memiliki korelasi dengan komponen riil, yaitu konstanta dielektrik (ϵ') dan imajiner, yaitu *dielectric loss* (ϵ'') setiap komponen dalam campuran reaksi. Kemampuan untuk mengubah energi gelombang mikro menjadi panas dideskripsikan oleh loss tangent ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$). Kedua konstanta tersebut (ϵ' dan ϵ'') bergantung pada pelarut, temperatur dan frekuensi gelombang mikro. Medium reaksi dengan $\tan \delta$ yang tinggi sangat dibutuhkan untuk absorpsi yang efisien, yang akan menghasilkan pemanasan yang cepat.

Molekul dengan dipol permanen yang besar akan mengabsorpsi radiasi gelombang mikro secara lebih selektif dibandingkan dengan molekul dengan dipol yang lebih kecil. Oleh karena itu besarnya absorpsi cross-section gelombang mikro bergantung pada konstanta dielektrik atau permitivitas (ϵ'). Nilai konstanta dielektrik cukup kecil untuk molekul organik nonpolar ($\sim 2,0$ untuk benzilik) dan mencapai 80 untuk air. Karena pemanasan selektif dalam gelombang mikro membutuhkan dipol yang besar, laju pemanasan reaktan dalam medan listrik yang diaplikasikan (E) dinyatakan sebagai :

$$dT/dt = \sigma(E)^2/\rho C \dots\dots\dots 2.11$$

dengan σ adalah konduktivitas molekular, ρ adalah densitas, C adalah kapasitas panas spesifik molekular.

Dalam oven gelombang mikro, temperatur reaksi dicapai dengan pemanasan yang seragam, yang dipengaruhi oleh daya yang ditransfer ke pelarut. Daya tersebut, yang dinyatakan sebagai daya per unit volume (P), dihitung dengan persamaan :

$$P = \sigma(E)^2 \dots\dots\dots 2.12$$

Berdasarkan persamaan 2.12 daya yang diaplikasikan berpengaruh terhadap temperatur reaksi. Temperatur reaksi dimediasi oleh transfer termal dari panas laten dari reaktan ke pelarut dan disipasi oleh udara pendingin dalam oven gelombang mikro (Gerbec *et al.*, 2005).

2.2.1.3 Energi stabilisasi nanopartikel

Gaya interaksi antar partikel koloidal, termasuk nanopartikel, dalam sistem suspensi, emulsi, maupun dispersi dalam fasa air, memainkan peran penting dalam menentukan sifat-sifat material, seperti waktu simpan (*shelf-life*), stabilitas, rheologi, flavor, karakteristik sejumlah proses di industri (misalnya dalam pencampuran atau filtrasi membran), dan formula produk-produk kimia dan farmasi. Hal ini disebabkan karena sifat-sifat material tersebut sangat bergantung terhadap besaran dan rentang energi pada permukaan. Sebagai contoh, stabilitas dan rheologi partikulat suspensi atau emulsi sangat ditentukan oleh muatan pada permukaan, medium pendispersi, dan efisiensi tumbukan antar partikel (Liang *et al.*, 2007).

Dispersi koloidal merepresentasikan keadaan dengan energi bebas yang lebih tinggi dibandingkan dengan keadaan teragregasi. Koagulasi/flokulasi yang merupakan keadaan dengan energi bebas yang lebih rendah, akan terjadi secara spontan kecuali jika terdapat energi penghambat yang menghalangi terjadinya kecenderungan tersebut. Dengan adanya suatu penghambat agregasi, maka sistem akan tetap stabil dalam waktu yang lama. Jika kondisi diatur sehingga energi penghambat cukup kecil, maka koloid tersebut menjadi tidak stabil. Secara umum, dispersi koloid akan stabil jika energi penghambat interaksi partikel memiliki nilai sebesar beberapa kT (k adalah konstanta Boltzmann dan T adalah temperatur absolut dalam Kelvin). Jika energi penghambat tersebut adalah sebesar 1 – 2 kT, sistem menjadi tidak stabil dan koagulasi/flokulasi akan terjadi (Lu, 2008).

Dengan demikian kunci dari stabilisasi sistem koloid adalah menjaga supaya energi penghambat cukup besar untuk mengatasi interaksi antara partikel.

Untuk dapat mengontrol energi interaksi antar partikel pada sistem dispersi koloid, maka dibutuhkan pemahaman mengenai jenis interaksi yang berpengaruh dalam sistem tersebut, baik berupa interaksi tarik-menarik maupun tolak-menolak. Dengan semakin banyaknya komponen yang terlibat dalam sistem dispersi, misalnya adanya polimer, ion penyeimbang, atau surfaktan, maka jenis interaksi yang terjadi juga semakin kompleks. Dengan mendefinisikan setiap jenis interaksi yang mungkin terjadi dalam bentuk persamaan matematis, maka hubungan antar variabel yang terlibat dalam interaksi dapat dijelaskan, begitu juga faktor-faktor yang berpengaruh terhadap kekuatan interaksi.

Untuk sistem dengan pelarut air, sifat ionik air yang unik menjadikan penambahan ion-ion ke dalam sistem dapat mengatasi permasalahan gaya tarik-menarik antar partikel. Mekanisme stabilisasi yang melibatkan ion tersebut dinamakan dengan stabilisasi elektrostatik. Pendekatan lain adalah dengan menambahkan polimer ke dalam suspensi. Rantai polimer tersebut akan teradsorpsi pada permukaan partikel dan sebagian memanjang dalam larutan, dan secara fisik saling tolak-menolak antara yang satu dengan yang lain. Mekanisme stabilisasi yang melibatkan polimer tersebut dinamakan dengan mekanisme stabilisasi sterik. Lebih efektif lagi jika digunakan polimer ionik dan sekaligus memanfaatkan karakteristik ionik air secara simultan untuk memperoleh suspensi yang terdispersi dengan baik. Mekanisme stabilisasi tersebut dinamakan dengan mekanisme elektrosterik. Pengaturan pH sangat penting dalam hal ini karena pH yang tidak sesuai dapat berakibat tarik-menarik antar partikel. Polimer yang teradsorpsi pada permukaan partikel juga harus cukup tebal sehingga dapat menghalangi kontak antar partikel dan dapat mengatasi gaya tarik-menarik van der Waals.

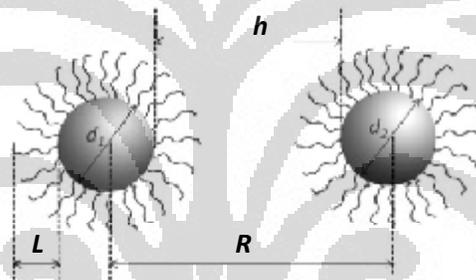
1. Energi tarik-menarik Van der Waals

Penurunan persamaan teoritis untuk menjelaskan interaksi van der Waals antara dua partikel didasarkan pada asumsi bahwa jarak pemisahan antar partikel h jauh lebih besar daripada kedua radius partikel tersebut, yaitu a_1 dan a_2 . Untuk partikel yang berbentuk sferis, energi interaksi van der Waals dapat dituliskan

dalam persamaan berikut. Penggambaran secara skematik untuk partikel-partikel yang saling berinteraksi diperlihatkan dalam Gambar 2.4.

$$E_{vdw}(h) = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right\} \dots\dots\dots 2.13$$

A adalah konstanta Hamaker, R adalah jarak antar inti partikel yang satu dengan inti partikel lainnya. Untuk menghitung konstanta Hamaker, dibutuhkan pengetahuan tentang spektra dielektrik dalam seluruh rentang frekuensi untuk setiap material yang terkandung dalam sistem. Beberapa teknik perhitungan konstanta tersebut telah dijelaskan dalam literatur (Das *et al.*, 2007, Gu, 2001).



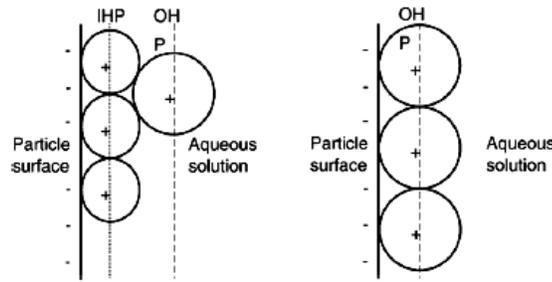
Gambar 2.8 Penggambaran dua buah partikel dengan diameter d_1 dan d_2 yang dilapisi dengan polimer dengan ketebalan L yang terpisah pada jarak R

Jika kedua partikel berbentuk sferis dan memiliki radius yang sama, dan jarak pemisahan partikel disebut dengan D , maka persamaan di atas dapat dinyatakan sebagai,

$$E_{vdw}(D) = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 + 4aD} + \frac{2a^2}{(D + 2a)^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{(D + 2a)^2} \right) \right] \dots 2.14$$

2. Energi tolak-menolak elektrostatik

Salah satu mekanisme penstabilan sistem dispersi koloid dalam medium air adalah dengan melibatkan ion-ion sebagai penghambat interaksi tarik-menarik antar partikel. Penambahan elektrolit ke dalam sistem dispersi tersebut dapat membentuk suatu lapisan ganda listrik seperti yang diilustrasikan secara skematik dalam Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Model lapisan ganda listrik berdasarkan Gouy-Chapman-Graham-Stern (kiri) dan model Gouy-Chapman yang dimodifikasi (kanan)

Interaksi elektrostatik antar partikel dalam suspensi dalam medium air dihasilkan dari permukaan partikel yang bermuatan dan lapisan ganda listrik yang terbentuk. Terdapat berbagai alasan yang dapat menjelaskan muatan yang terdapat pada permukaan partikel, dua di antaranya adalah adsorpsi ion dan ionisasi atau disosiasi gugus fungsional tertentu pada permukaan (misalnya disosiasi proton dari suatu gugus karboksilat, yang menyebabkan permukaan menjadi bermuatan negatif). Secara umum, setiap ion dalam suspensi dapat teradsorpsi pada permukaan partikel meskipun beberapa ion akan cenderung lebih teradsorpsi daripada yang lain. Ion-ion semacam ini dinamakan dengan PDI (*potential determining ions*). Dalam kesetimbangan termodinamik, yaitu isoterm adsorpsi, jumlah ion yang teradsorpsi meningkat dengan meningkatnya konsentrasi PDI dalam larutan bulk. Muatan permukaan netto dengan demikian bergantung pada jumlah PDI yang teradsorpsi dan oleh karena itu bergantung pada komposisi elektrolit. Karena adanya muatan pada permukaan partikel, ion-ion penyeimbang dengan muatan yang berlawanan akan mendekat dan terakumulasi pada permukaan tersebut, dan membentuk lapisan ganda listrik, yang dideskripsikan oleh model Gouy-Chapman (Schwarzer dan Peukert, 2005).

Mekanisme penstabilan secara elektrostatik pada prinsipnya adalah dengan adanya tolak-menolak antar muatan listrik yang sama jika kedua partikel saling mendekat. Estimasi tentang besaran lapisan ganda listrik dapat dijelaskan dengan ketebalan lapisan ganda listrik, $1/\kappa$, yang dituliskan sebagai,

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A (1/2 \sum c_i z_i^2)}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 2.15$$

e adalah muatan elektron, N_A adalah bilangan Avogadro, c adalah konsentrasi molar ion, z adalah valensi setiap ion, ϵ_0 adalah permitivitas ruang hampa ($8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), ϵ_r adalah konstanta dielektrik medium suspensi dan diperkirakan memiliki nilai sekitar 78,40 untuk sistem larutan air pada 20°C .

Dengan menggunakan pendekatan Hamaker yang sama untuk energi interaksi van der Waals, energi tolak-menolak elektrostatis dapat dihitung. Salah satu persyaratan untuk perhitungan energi adalah potensial permukaan partikel harus $< 50 \text{ mV}$, dan dengan demikian sistem dispersi dengan potensial zeta -43 mV atau lebih rendah dapat dijelaskan secara baik. Jika $\kappa a > 10$, energi tolak-menolak elektrostatis dapat didefinisikan sebagai,

$$E_{es}(h) = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\zeta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \dots\dots\dots 2.16$$

Jika lapisan ganda listrik di sekitar partikel cukup ekstensif sehingga $\kappa a < 5$, maka persamaan di atas dapat diubah menjadi,

$$E_{es}(h) = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\zeta^2[\exp(-\kappa h)] \dots\dots\dots 2.17$$

Dengan meningkatnya jarak pemisahan partikel, nilai energi tolak-menolak elektrostatis makin mendekati nol. Untuk nilai κ yang berbeda, nilai energi interaksi tersebut juga berbeda. Dengan meningkatnya ketebalan lapisan ganda listrik, tolak-menolak antar partikel makin meningkat.

3. Energi tolakan sterik

Salah satu pendekatan yang digunakan untuk mengatasi gaya tarik-menarik van der Waals antar partikel adalah dengan melakukan adsorpsi atau grafting lapisan polimer ke permukaan partikel sehingga dapat menghasilkan tolak-menolak sterik antar partikel. Lapisan polimer menghalangi partikel-partikel untuk saling mendekat – pada jarak yang memungkinkan gaya tarik-menarik van der Waals sehingga menyebabkan agregasi. Pemahaman tentang bagaimana gaya antara dua buah partikel yang dilapisi polimer sangat bergantung pada berbagai parameter molekular seperti berat molekul rantai polimer dan interaksinya dalam

cairan pensuspensi, sangat penting artinya untuk mempersiapkan material nanokomposit yang tersusun oleh nanopartikel yang dispersi secara baik (Frischknecht, 2008).

Teradsorpsinya polimer ke dalam permukaan partikel bergantung pada sifat kimia rantai polimer, sifat alamiah permukaan partikel, dan medium pendispersi. Selain gaya van der Waals dan interaksi elektrostatik antar partikel, stabilisasi sterik juga sering dijumpai jika polimer digunakan sebagai pendispersi partikel. Baik energi tolak-menolak dalam pencampuran maupun tolak-menolak sterik, keduanya terlibat dalam kasus dimana polimer terikat pada permukaan partikel dalam suspensi larutan berair (Lu, 2008).

Jika ketebalan lapisan polimer adalah L , maka tidak akan terdapat interaksi sterik antar dua partikel jika $h > 2L$. Untuk interaksi antar lapisan polimer dalam rentang $L < h < 2L$, dimana konformasi rantai yang hanya tersusun oleh *train* dan *loop* ikut dipertimbangkan, maka energi interaksi pencampuran $E_{\text{mix}}(h)$ diberikan oleh,

$$E_{\text{mix}}(h) = \frac{32\pi k T a V_f^2}{5\nu L^4} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(L - \frac{h}{2} \right)^6 \dots\dots\dots 2.18$$

V_f adalah fraksi volume segmen polimer dalam lapisan teradsorpsi, ν adalah volume molekular dari medium pendispersi, dan χ adalah parameter Flory-Huggins. Pada jarak pemisahan partikel yang kecil ($h < L$), densitas segmen polimer diasumsikan seragam dan kontribusi dari interaksi elastik dan pencampuran diberikan oleh,

$$E_{\text{mix}}(h) = \frac{4\pi a k T L^2}{\nu} V_f^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\frac{h}{2L} - \frac{1}{4} - \ln \frac{h}{L} \right)$$

$$E_{\text{elastic}}(h) = \frac{2\pi a k T L^2 \rho}{M_w} V_f^2 \left\{ \frac{h}{L} \ln \left[\frac{h}{L} \left(\frac{3 - h/L}{2} \right)^2 \right] - 6 \ln \left(\frac{3 - h/L}{2} \right) + 3 \left(1 - \frac{h}{L} \right) \right\} \dots\dots\dots 2.19$$

$E_{\text{elastic}}(h)$ merupakan energi interaksi elastik dari rantai polimer, ρ adalah densitas, dan M_w adalah berat molekul polimer.

2.2.1.4 Nanopartikel Au

Emas dikenal sebagai logam mulia yang berwarna kuning dan mengkilap dan tidak mudah mengalami pencoklatan di udara. Emas memiliki struktur kubus berpusat muka, bersifat nonmagnetik dan melebur pada 1336 K. Namun pada ukuran yang sangat kecil, emas yang sama dapat memiliki sifat yang berbeda, misalnya partikel emas berukuran 10 nm mengabsorpsi sinar hijau sehingga terlihat sebagai warna merah. Titik lelehnya juga menurun secara drastis dengan berkurangnya ukuran partikel. Meskipun pada skala bulk emas bersifat mulia dan tidak mudah bereaksi, namun pada ukuran nano, emas dapat mengkatalisis oksidasi CO pada temperatur kamar (Remediakis *et al.*, 2005). Nanopartikel emas berukuran 2 – 3 nm merupakan katalis yang sangat baik dan juga menunjukkan adanya sifat magnetik yang cukup besar.

Nanopartikel emas dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, misalnya sebagai sensor, baik untuk logam berat yang berbahaya maupun untuk biomolekul (Yehezkeili *et al.*, 2011), katalis (Chen *et al.*, 2011), fotokatalis (Wang dan Caruso, 2011), dan biomedis (Hu *et al.*, 2007, Tiwari *et al.*, 2011). Dalam bidang biomedis, nanopartikel yang termodifikasi dapat mengikat secara spesifik dengan sel tertentu, yang kemudian dapat dimanfaatkan untuk terapi termal untuk merusak sel yang berbahaya (Sperling *et al.*, 2008).

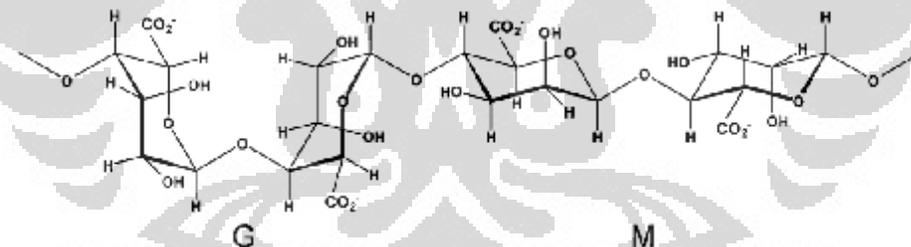
2.2.1.5 Nanopartikel Ag

Perak merupakan logam yang berwarna putih dan cemerlang, bersifat mudah ditempa dan memiliki konduktivitas listrik dan termal yang tinggi. Pada ukuran nanometer, perak menunjukkan aktivitas antimikrob, yang dipengaruhi oleh ukuran partikel. Karena reaktivitasnya yang tinggi, nanopartikel perak memainkan peranan penting dalam menghambat pertumbuhan bakteri dalam media air dan padatan. Aktivitas antimikrob nanopartikel perak dapat dimanfaatkan dalam berbagai bidang, misalnya dalam bidang kedokteran untuk mereduksi infeksi sebagaimana untuk mencegah kolonisasi bakteri pada *prosthese*, kateter, *vascular graft*, material dental, material stainless steel, dan kulit manusia (Guzman *et al.*, 2008). Produk nanoperak sebagai pelapis dalam bidang medis juga telah dikembangkan antara lain pada pembalut luka, alat

kontrasepsi, peralatan operasi, dan tulang buatan. Di bidang pengolahan air, nanoperak dapat digunakan sebagai zat bakterisidal dalam desinfeksi air (Bao *et al.*, 2011). Material yang mengandung perak dapat diaplikasikan untuk menghilangkan mikroorganisme pada tekstil (Dastjerdi dan Montazer, 2010). Nanopartikel perak juga dapat diaplikasikan dalam *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS). Penggunaan permukaan SERS yang dibuat dari *self-assembly* nanopartikel emas dan perak pada gelas dan substrat yang lain menunjukkan reproduktibilitas yang tinggi (Elumalai *et al.*, 2011).

2.2.2 Alginat

Alginat merupakan golongan polisakarida linier yang tidak bercabang yang mengandung residu asam β -D-manuronat (M) dan asam α -L-guluronat (G) dalam jumlah yang bervariasi yang terikat dengan ikatan 1 \rightarrow 4 (Reis *et al.*, 2006). Biopolimer ini terdapat secara berlimpah di alam sebagai komponen struktural dalam alga laut coklat (*Phaeophyceae*, misalnya spesies *Macrocystis pyrifera*) dan sebagai polisakarida kapsular dalam bakteri tanah.



Gambar 2.10 Ikatan silang antara blok asam guluronat dan manuronat

Struktur alginat diperlihatkan dalam Gambar 2.10. Terdapat tiga tipe dari kopolimer blok yang tersusun oleh kedua blok tersebut, yaitu : rantai homogen dari asam manuronat (MMMM), rantai homogen dari asam guluronat (GGGG), dan rantai asam yang berselang-seling (MGMG). Perbandingan jumlah unit asam manuronat dengan guluronat bergantung pada jenis alga (d'Ayala, 2008). Komposisi gugus asam manuronat dan guluronat (rasio M/G) maupun berat molekul alginat merupakan karakteristik yang sangat penting karena faktor

tersebut menentukan sifat biologi dan fisikokimia alginat (Draget *et al.*, 1994, Heyraud *et al.*, 1996).

Adanya asam manuronat dan guluronat dapat dikarakterisasi dari puncak karakteristik dalam serapan IR. Unit guluronat menghasilkan puncak pada daerah sekitar 1025 cm^{-1} , sedangkan unit manuronat menghasilkan puncak pada daerah sekitar 1100 cm^{-1} . Rasio konsentrasi guluronat/manuronat dalam suatu contoh alginat dapat dilihat dari rasio intensitas relatif dari puncak 1025 cm^{-1} dan 1100 cm^{-1} (Pereira *et al.*, 2003).

Alginat memiliki beberapa kelebihan dibandingkan karbohidrat yang lain, misalnya biokompatibilitas yang tinggi, toksisitas yang rendah, biodegradabel, kemampuan membentuk kelat, dan kemungkinan untuk dimodifikasi secara kimia (Kang *et al.*, 2002). Biomaterial tersebut dapat digunakan sebagai zat pembentuk gel dan pengental, serta banyak digunakan dalam pembuatan tekstil, kertas, dan kosmetik. Garam natrium dari alginat dimanfaatkan dalam industri makanan untuk meningkatkan viskositas dan sebagai pengemulsi. Dalam bidang biomedis, alginat memainkan peran penting dalam sistem penghantaran obat, yaitu dalam sistem pelepasan obat yang terkontrol (Fundueanu, 1998). Dalam bidang pengemasan makanan, lapisan gel alginat digunakan sebagai bahan kemasan untuk makanan yang akan dipanaskan dengan oven gelombang mikro. Lapisan gel alginat dengan kandungan garam yang tinggi dapat berperan sebagai *susceptor*, dan pemanasan yang lebih baik serta waktu memasak yang lebih singkat dapat diperoleh dengan menggunakan lapisan gel alginat tersebut (Albert *et al.*, 2012). Lapisan tersebut juga dapat dipreparasi sebagai alginat yang dapat diemulsifikasikan dengan sifat mekanis yang sesuai serta dapat melindungi kandungan bahan aktif yang terenkapsulasi (Hambleton *et al.*, 2009). Penambahan minyak bawang putih sebagai antibakteri alami dapat menghasilkan lapisan dengan kualitas yang baik (Pranoto *et al.*, 2005). Penambahan nanopartikel perak yang stabil dalam lapisan tersebut juga dapat menjaga keawetan sayur dan buah yang dibungkus di dalamnya (Fayaz *et al.*, 2009).

2.2.3 Sistem Emulsi

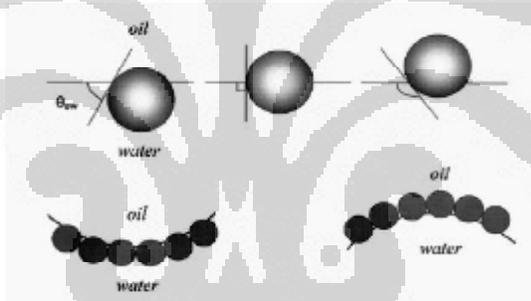
Emulsi merupakan dispersi dari tetesan fasa cair dalam cairan lain yang tidak bercampur sempurna, dan dapat digolongkan menjadi emulsi minyak dalam air dan emulsi air dalam minyak. Untuk membentuk emulsi, *shear* harus diaplikasikan sehingga tetesan dari satu fasa akan meregang kemudian pecah dan membentuk tetesan yang lebih kecil. Terjadinya regangan dan pecahnya tetesan tersebut dapat terjadi jika tegangan geser lebih besar daripada skala tekanan Laplace yang karakteristik.

Nanoemulsi dapat diperoleh jika ukuran tetesan emulsi mencapai kira-kira 20-500 nm. Untuk memperoleh nanoemulsi, dibutuhkan tegangan geser yang cukup tinggi sehingga proses regangan dan pecahnya tetesan dapat terjadi. Hal ini dapat dilakukan dengan teknik mikrofluida dan ultrasonik (Mason *et al.*, 2006).

Ukuran tetesan yang kecil dapat bertahan terhadap destabilisasi fisik yang disebabkan oleh pemisahan gravitasional, flokulasi, dan/atau *coalescence*. Nanoemulsi juga dapat terhindar dari proses *creaming* karena gerak Brown dari tetesan cukup untuk mengatasi gaya pemisahan gravitasional (Meleson *et al.*, 2005). Ukuran dan polidispersitas nanoemulsi dapat mempengaruhi stabilitas partikel, rheologi, kenampakan, warna, tekstur, dan kestabilan. Dalam nanoemulsi, fenomena ketidakstabilan yang paling sering terjadi adalah *Ostwald ripening* (Bernardi *et al.*, 2011).

Dalam emulsi, peran penstabil sistem emulsi merupakan hal yang sangat penting. Material penstabil umumnya berupa surfaktan ionik maupun non-ionik. Emulsi juga dapat distabilkan oleh partikel, yang dinamakan dengan emulsi 'Pickering'. Emulsi semacam ini telah diaplikasikan secara luas dalam berbagai industri, misalnya makanan, farmasi, maupun petroleum. Dalam emulsi 'Pickering' partikel padatan (berukuran nano atau mikro) dapat berfungsi dengan cara yang mirip dengan molekul surfaktan, namun terdapat perbedaan yang utama yaitu, partikel tidak akan menata diri menjadi agregat dengan cara yang sama seperti molekul surfaktan membentuk misel, dan dalam kasus ini tidak terjadi proses solubilisasi (Aveyard *et al.*, 2003). Berlawanan dengan kasus emulsi yang distabilkan oleh surfaktan, dimana bentuk dan sifat kimia molekul surfaktan menentukan sifat sebagai pengemulsi, dalam emulsi Pickering tetesan minyak

distabilkan oleh reduksi antarmuka minyak-air oleh adsorpsi partikel yang berukuran kecil. Salah satu parameter yang dapat digunakan untuk mendeskripsikan emulsi Pickering adalah sudut kontak partikel yang teradsorpsi. Jika sudut kontak berada pada rentang $30^\circ - 90^\circ$ akan terbentuk emulsi minyak dalam air, sedangkan pada sudut kontak yang lebih besar akan terbentuk emulsi air dalam minyak. Jika dikaitkan dengan sifat hidrofilisitas partikel, maka partikel hidrofilik, misalnya oksida logam, akan cenderung membentuk emulsi minyak dalam air karena kemudahannya membentuk sudut kontak yang kecil. Dalam kasus tersebut sejumlah besar partikel akan lebih banyak berada dalam fasa air daripada dalam fasa minyak. Sebaliknya partikel hidrofobik, seperti silika, karena kecenderungannya membentuk sudut kontak yang besar, akan membentuk emulsi air dalam minyak. Dalam kasus tersebut sejumlah besar partikel akan cenderung lebih banyak berada dalam minyak daripada dalam air. Ilustrasi untuk kedua tipe partikel tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Penggambaran emulsi minyak dalam air dan air dalam minyak yang distabilkan oleh partikel

Pada emulsi minyak dalam air, kemampuan sebagai pengemulsi terkait dengan energi bebas adsorpsi yang sangat besar untuk partikel dengan kemampuan pembasahan (*wettability*) sedang. Adsorpsi irreversibel yang efektif ini mendorong tercapainya emulsi tertentu dengan tingkat stabilitas yang tinggi, dan berlawanan dengan sifat molekul surfaktan yang umumnya berada dalam kesetimbangan dinamis antara antarmuka minyak-air dan fasa *bulk*.

Energi bebas yang menyatakan besarnya kemampuan partikel dengan sudut kontak yang berbeda dapat menstabilkan emulsi adalah *particle detachment energy* (ΔG_{remove}). Energi ini berhubungan dengan energi bebas yang terlibat

dalam pelepasan partikel teradsorpsi dari antarmuka (baik minyak – air maupun udara – air). Karena partikel membentuk hambatan sterik terhadap *coalescence*, maka ΔG_{remove} yang besar menunjukkan bahwa dibutuhkan gaya yang besar untuk merusak lapisan partikel dan mendorong terjadinya *coalescence*. ΔG_{remove} akan menjadi makin besar, jika luas area pada antarmuka berkurang disebabkan teradsorpsinya partikel. ΔG_{remove} dipengaruhi secara signifikan oleh luas area tersebut, oleh tercelupnya partikel ke dalam antarmuka (dinyatakan dalam sudut kontak) serta oleh tegangan permukaan awal. ΔG_{remove} atau energi yang dibutuhkan untuk memindahkan partikel dari keadaan kesetimbangan ke dalam bulk air dapat dihitung dari prinsip dasar. Dengan mengasumsikan bahwa partikel tersebut cukup kecil (umumnya memiliki diameter kurang dari 1 mikron) sehingga faktor gravitasi dapat diabaikan, dan dengan memperhitungkan luas area, kedalaman pencelupan (dinyatakan dalam sudut kontak θ) serta tegangan permukaan, maka ΔG_{remove} yang dibutuhkan untuk melepaskan partikel tersebut dari jarak r dari antarmuka minyak-air dengan tegangan γ_{OW} dinyatakan oleh persamaan berikut,

$$\Delta G_{\text{remove}} = \pi r^2 \gamma_{\text{OW}} (1 \pm \cos \theta)^2 \dots\dots\dots 2.20$$

Tanda dalam kurung adalah negatif jika pemindahan partikel adalah menuju fasa air, dan tanda tersebut menjadi positif jika pemindahan partikel adalah menuju fasa minyak.

Energi ini relatif besar (dalam orde 10^3 kT untuk partikel berukuran 10 nm) pada sudut kontak sekitar 90° , namun akan turun drastis dengan menurunnya atau naiknya sudut kontak partikel. Misalnya untuk kasus partikel silika dengan $r = 10^{-8}$ m, dan $\gamma_{\text{OW}} = 0,036 \text{ Nm}^{-1}$ (untuk toluena-air), maka nilai ΔG_{remove} adalah sebesar 2750 kT, yang menunjukkan bahwa partikel sangat terikat kuat pada antarmuka (Miller dkk., 2006). Pada sudut kontak antara $0^\circ - 20^\circ$ atau antara $160^\circ - 180^\circ$, nilai ΔG_{remove} sangat kecil (< 10 kT). Hal ini menunjukkan bahwa secara prinsip partikel tersebut tidak akan membentuk emulsi yang stabil.

Nilai ΔG_{remove} sangat dipengaruhi oleh perubahan kemampuan pembasahan (*wettability*) partikel dan hal ini memiliki pengaruh yang besar terhadap kemampuan partikel dengan hidrofobisitas yang berbeda untuk

menstabilkan emulsi. Untuk sudut kontak $< 90^\circ$, partikel akan lebih mudah dilepaskan menuju fasa air daripada fasa minyak, karena relatif hidrofilik, dan sebaliknya.

Karena ΔG_{remove} bergantung pada kuadrat radius partikel, maka nilainya akan turun dengan semakin kecilnya partikel dan untuk partikel yang sangat kecil (radius < 1 nm) dibandingkan dengan sebagian besar molekul surfaktan, maka pelepasan partikel akan sangat mudah terjadi (hanya membutuhkan beberapa kT) dan dengan demikian tidak efektif sebagai penstabil.

Salah satu akibat dari tingginya energi pengikatan partikel pada antarmuka adalah bahwa jika partikel telah berada di antarmuka, maka partikel tersebut akan teradsorpsi secara irreversibel dan efektif. Hal ini berlawanan dengan molekul surfaktan yang akan mengalami adsorpsi dan desorpsi pada rentang waktu yang relatif sangat cepat.

2.2.4 Metode Instrumentasi

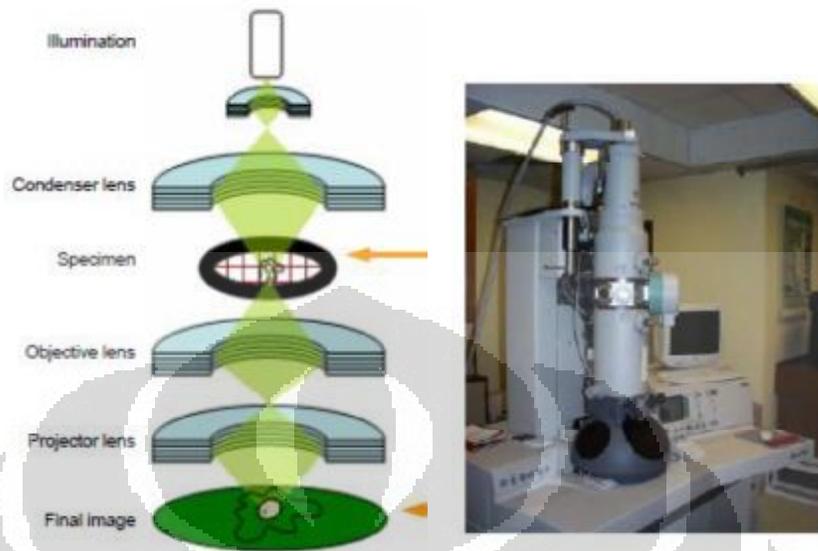
2.2.4.1 Mikroskopi elektron

Tidak seperti mikroskopi optik yang menggunakan cahaya, dalam mikroskopi elektron, elektron digunakan untuk menghasilkan citra (*image*) dari contoh yang dianalisis. Dalam mikroskopi optik sinar tampak, resolusi terbatas hanya pada rentang beberapa puluh mikrometer disebabkan oleh panjang gelombang sinar datang. Karena panjang gelombang elektron jauh lebih kecil, resolusi sampai 0,2 nm dapat dicapai dengan metode mikroskopi elektron. Oleh karena itu mikroskopi elektron menjadi teknik yang paling populer untuk memvisualisasikan nanopartikel. Mikroskopi elektron dapat menghasilkan informasi seperti ukuran, bentuk, dan struktur agregasi nanopartikel anorganik. Namun beberapa senyawa biologis dan polimer sintetik tidak dapat terlihat dengan mikroskopi elektron tanpa adanya prosedur khusus karena senyawa tersebut tidak mendefleksikan berkas sinar datang dengan cukup. Dengan alasan yang sama, mikroskopi elektron tidak dapat mencitrakan gugus permukaan dari nanopartikel terfungsionalisasi (nanopartikel organik dengan *core* anorganik) tanpa penggunaan metode kriogenik. Preparasi contoh dan pengeringan juga dapat mengubah sifat fisikokimia dari nanopartikel.

Transmission Electron Microscopy (TEM)

Dalam TEM elektron berenergi tinggi (>100 kV) dihasilkan dan difokuskan oleh medan elektromagnetik dalam vakum. Jika berkas elektron melewati contoh, interaksi antara elektron dengan contoh akan menghasilkan citra yang jelas. Atom yang lebih berat dengan densitas yang lebih tinggi akan berinteraksi lebih kuat dengan berkas elektron dibandingkan dengan atom yang lebih ringan dan densitas lebih rendah. Sebagai hasilnya, bagian dengan unsur yang lebih berat dan struktur yang lebih rapat akan nampak lebih gelap dalam citra yang diperoleh.

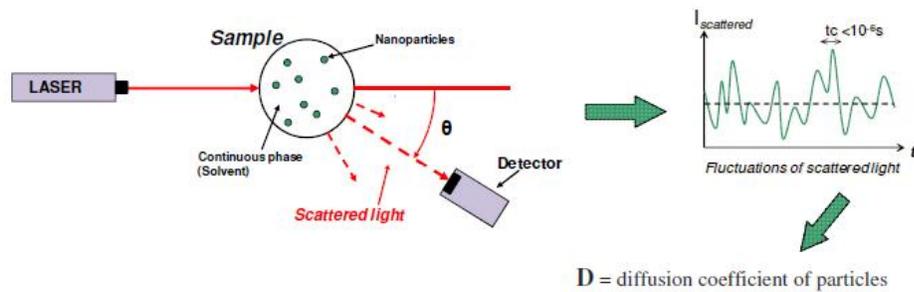
Karena nanopartikel seringkali memiliki struktur yang lebih rapat dibandingkan dengan sekelilingnya, maka nanopartikel tersebut nampak lebih gelap daripada latar belakangnya. Salah satu hal yang penting dalam analisis nanopartikel adalah dibutuhkannya preparasi contoh untuk contoh biologis yang dapat bertahan pada kondisi vakum. Contoh biologis secara khusus ditempatkan dalam ruang dengan temperatur nitrogen cair setelah ditanam dalam es atau direkatkan dengan material pembercak atau diikat rapat dengan plastik. Ukuran contoh yang kecil, umumnya dengan diameter 3 mm dan ketebalan $100\ \mu\text{m}$ mungkin tidak representatif untuk contoh keseluruhan. Meskipun memiliki beberapa kelemahan, namun TEM merupakan teknik yang umum dalam analisis nanopartikel dan telah diaplikasikan untuk berbagai jenis nanopartikel pada kondisi yang berbeda. Berbagai penelitian yang dilakukan umumnya mempelajari perkembangan nanopartikel dan teknik TEM terbukti mampu membedakan nanopartikel dengan ukuran yang berbeda.



Gambar 2.12 Instrumentasi TEM

2.2.4.2 Dynamic Light Scattering (DLS)

Dynamic Light Scattering atau *Photon Correlation Spectroscopy* (PCS) merupakan metode standar untuk penentuan diameter partikel dan distribusi ukuran partikel nanopartikel. Oleh karena itu instrumen yang bekerja berdasarkan DLS juga sering disebut dengan *Particle Size Analyzer* (PSA). Metode ini memiliki beberapa kelebihan antara lain waktu analisis yang dibutuhkan cukup singkat dan umumnya instrumentasinya sudah terotomatisasi. Keuntungan yang lain adalah kemampuannya untuk menganalisis contoh yang mengandung banyak komponen dengan berbagai ukuran massa molekul yang berbeda secara signifikan (misalnya protein dan berbagai ukuran agregat), serta kemampuannya untuk mendeteksi sejumlah kecil (<0,01%) spesi dengan massa molekul yang tinggi. Dengan teknik DLS, dapat dimungkinkan untuk melakukan pengukuran terhadap berbagai parameter selain ukuran dan distribusi ukuran partikel juga dapat diperoleh, misalnya berat molekul, radius girasi, konstanta difusi translasi, dan sebagainya. Namun analisis semacam ini mungkin sulit untuk makromolekul non-rigid.



Gambar 2.13 Ilustrasi konsep *dynamic light scattering*

Prinsip analisis dengan DLS adalah pengukuran sinar yang dihamburkan oleh suatu suspensi sebagai fungsi dari waktu pada sudut tertentu. Perhitungan untuk korelasi tersebut yang diturunkan dari fluktuasi intensitas hamburan sinar kemudian digunakan untuk menentukan koefisien difusi D dari partikel Brownian. Fluktuasi hamburan cahaya berkaitan dengan laju difusi molekul keluar dan masuk ke daerah yang dipelajari (gerak Brown), dan data yang diperoleh dapat dianalisis untuk mendapatkan koefisien difusi partikel secara langsung. Koefisien difusi diolah untuk menyajikan data berupa ukuran partikel (radius atau diameter). Hubungan antara koefisien difusi (D) dan ukuran partikel (dinyatakan sebagai radius r) adalah berdasarkan hubungan teoritis untuk gerak Brown dari partikel sferis, yang dinyatakan sebagai berikut.

$$P(r,t|0,0) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt) \dots \dots \dots 2.21$$

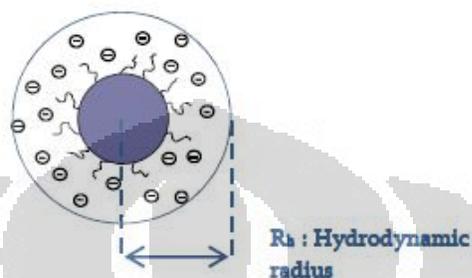
$P(r,t|0,0)$ = fungsi probabilitas densitas

$$D = k_B T / 6\pi \eta r_H \dots \dots \dots 2.22$$

k_B = konstanta Boltzman, T = temperatur, dan η = viskositas pelarut

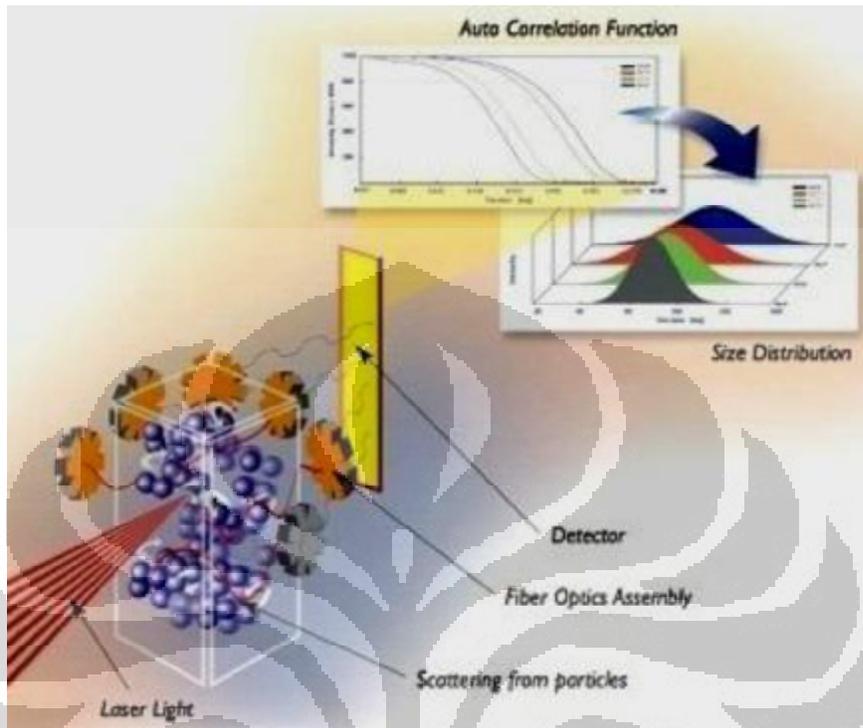
Radius hidrodinamik (r_H) atau radius Stokes yang diturunkan dari metode ini, adalah sama dengan ukuran partikel sferis yang memiliki koefisien difusi yang sama dengan standar, dan data yang ditampilkan umumnya dalam bentuk distribusi ukuran partikel. Persamaan di atas menunjukkan bahwa pada temperatur dan viskositas yang konstan dari fasa kontinu, makin besar ukuran partikel, maka makin lambat gerak partikel tersebut dalam larutan. Radius hidrodinamik

merupakan radius dari inti yang rapat ditambah dengan ketebalan lapisan dari molekul yang teradsorpsi pada permukaan (misalnya polimer, surfaktan) ditambah ketebalan lapisan solvasi (ion *counter* yang bergerak bersama partikel) seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Radius hidrodinamik suatu partikel yang dilapisi dengan polimer ionik

Instrumentasi untuk DLS menggunakan dua buah laser, yang dinamakan dengan hamburan sinar laser korelasi silang tiga dimensi, yang memungkinkan untuk mempelajari larutan yang memiliki turbiditas cukup tinggi. Analisis fungsi korelasi yang diturunkan dari dua laser menurunkan pengaruh hamburan multipel dari larutan turbid. Hal ini dapat digunakan untuk karakterisasi nanopartikel dalam matriks makanan, dimana pemurnian cukup sulit dilakukan dan hanya diperoleh larutan yang tidak homogen dan turbid. Jika intensitas cahaya hamburan dianalisis pada sudut yang berbeda, maka metodenya disebut dengan hamburan cahaya statik. Dengan teknik tersebut, ukuran rata-rata dan informasi tentang bentuk nanopartikel dapat diperoleh. Konsentrasi dan analisis yang bergantung pada sudut dari intensitas hamburan dapat digunakan untuk menentukan massa molekul nanopartikel. Hal ini dapat diaplikasikan untuk analisis nanopartikel organik dalam makanan. Sistem pengukuran partikel yang banyak digunakan seringkali hanya beroperasi pada satu jenis sudut saja (90°) dan menggunakan sinar inframerah (675 nm). Dalam sistem semacam ini ketergantungan terhadap konsentrasi dapat diabaikan. Dengan menggunakan metode yang lebih canggih (proyektor, sumber sinar panjang gelombang pendek), metode ini dapat diperluas namun juga menjadi lebih kompleks dan mahal. Skema instrumentasi DLS diperlihatkan oleh Gambar 2.15.

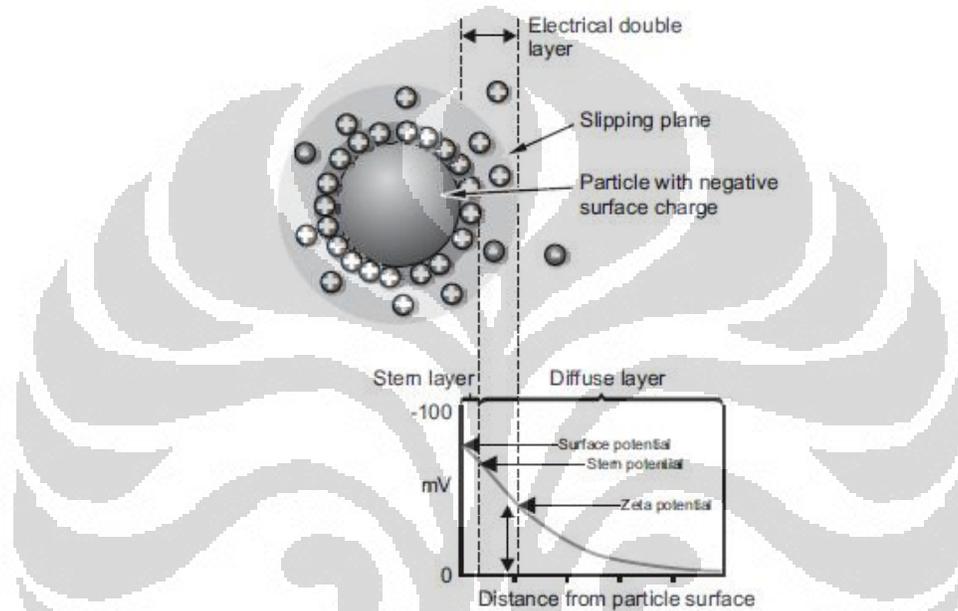


Gambar 2.15 Skema pengukuran ukuran distribusi ukuran partikel dengan DLS

Selain untuk pengujian ukuran dan distribusi ukuran partikel, DLS dapat juga digunakan untuk pengukuran potensial zeta. Potensial zeta merupakan potensial listrik pada daerah *slipping plane* (Gambar 2.16) yaitu daerah batas dalam lapisan *diffuse* yang membentuk suatu entitas yang stabil antara ion dan partikel, sehingga ketika partikel bergerak karena gerakan Brown, ion-ion yang berada di dalam batas akan ikut bersama partikel tersebut.

Potensial zeta dapat digunakan untuk menggambarkan kestabilan suatu sistem koloid. Jika partikel dalam sistem koloid memiliki potensial zeta yang sangat positif atau sangat negatif, maka antar partikel akan saling tolak-menolak satu sama lain dan tidak ada kecenderungan untuk mengalami flokulasi. Namun jika potensial zeta partikel tersebut rendah, maka kekuatan gaya untuk menghalangi interaksi tarik-menarik antar partikel relatif rendah sehingga terjadilah flokulasi. Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi potensial zeta antara lain adalah pH, konduktivitas, dan konsentrasi komponen dalam sistem

koloid yang dipelajari. pH berpengaruh terhadap potensial zeta karena penambahan basa atau asam dapat mempengaruhi densitas muatan positif dan negatif pada permukaan partikel. Pengaruh konduktivitas dapat dilihat dari ketebalan lapisan ganda listrik (κ^{-1}). Ketebalan lapisan ganda listrik bergantung pada konsentrasi ion dalam larutan dan dapat dihitung dari kekuatan ionik medium. Makin tinggi kekuatan ionik, lapisan ganda listrik makin mampat.



Gambar 2.16 Distribusi muatan pada permukaan partikel

Perhitungan potensial zeta dalam instrumen PSA dapat dilakukan dengan menentukan mobilitas elektroforetik dan kemudian nilai yang diperoleh diaplikasikan ke dalam persamaan Henry (persamaan 2.20). Mobilitas elektroforetik diperoleh dengan melakukan percobaan elektroforesis terhadap sampel dan mengukur kecepatan partikel menggunakan *Laser Doppler Velocimetry* (LDV).

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \dots\dots\dots 2.23$$

U_E = mobilitas elektroforesis, z = potensial zeta, ε = konstanta dielektrik, η = viskositas dan $f(ka)$ = fungsi Henry

2.2.4.3 Spektroskopi Fourier-Transform Infra-Red (FTIR)

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu teknik spektroskopi yang paling umum digunakan oleh kimiawan organik dan anorganik. Tujuan utama dari analisis spektroskopi adalah untuk menentukan gugus fungsional kimia dalam contoh. Gugus fungsional yang berbeda akan mengabsorpsi frekuensi radiasi inframerah yang berbeda. Dengan menggunakan berbagai peralatan pengambilan contoh, spektrometer inframerah dapat digunakan untuk rentang tipe contoh yang lebar, seperti gas, cair, dan padat. Oleh karena itu spektroskopi IR merupakan alat yang populer dan penting untuk elusidasi struktur dan identifikasi senyawa.

Suatu spektrometer IR terdiri dari tiga komponen utama yaitu : sumber radiasi, monokromator, dan detektor. Sumber radiasi yang umum digunakan adalah padatan inert yang dipanaskan dengan aliran listrik sampai 1000° - 1800° C. Tiga tipe sumber radiasi yang populer adalah *Nernst glower* (yang dibuat dari oksida tanah jarang), globar (dibuat dari silikon karbida) dan kumparan Nichrome. Ketiganya menghasilkan radiasi yang kontinu, namun dengan profil energi yang berbeda. Monokromator merupakan alat yang digunakan untuk mendispersikan spektrum radiasi yang lebar dan menghasilkan pita energi elektromagnetik pada rentang panjang gelombang tertentu. Prisma atau *grating* merupakan komponen dispersif dalam monokromator dan berada dalam satu rangkaian dengan celah dan cermin. *Grating* akan mengalami rotasi untuk memfokuskan pita frekuensi radiasi yang sempit ke celah mekanis. Celah yang lebih sempit memungkinkan instrumen untuk membedakan frekuensi radiasi yang berdekatan, sehingga menghasilkan resolusi yang lebih baik. Celah yang lebih lebar memungkinkan lebih banyak sinar yang dapat mencapai detektor dan menghasilkan sensitivitas yang lebih tinggi. Oleh karena itu dibutuhkan kombinasi tertentu yang harus diuji untuk mendapatkan lebar celah yang diinginkan. Detektor yang digunakan dalam spektrometer IR dispersif dapat dikategorikan menjadi dua golongan, yaitu detektor termal dan detektor foton. Detektor termal meliputi termokopel, termistor, dan peralatan pneumatik (detektor Golay). Detektor tersebut mengukur efek pemanasan yang dihasilkan oleh radiasi inframerah. Berbagai sifat fisik dapat mengalami perubahan (karena pemanasan tersebut) dan perubahan dapat ditetapkan secara kuantitatif, misalnya ekspansi gas yang tidak mengabsorpsi

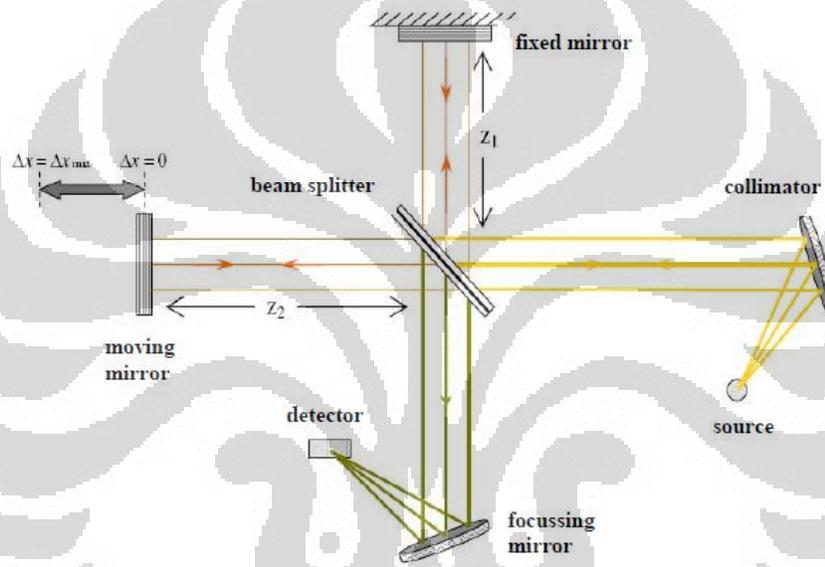
(pada detektor Golay), hambatan listrik (pada detektor termistor), dan potensial pada perbatasan logam-logam yang tidak sama (pada detektor termokopel). Detektor foton bekerja berdasarkan interaksi antara radiasi IR dengan material semikonduktor. Elektron yang tidak konduktif tereksitasi menjadi konduktif sehingga arus atau potensial yang kecil dapat dihasilkan. Detektor termal menghasilkan respons linier pada rentang frekuensi yang lebar namun menunjukkan waktu respons yang lebih lambat dan sensitivitas yang lebih rendah dibandingkan dengan detektor foton.

Spektrometer Fourier Transform (FT) sekarang ini telah menggantikan instrumen dispersif untuk sebagian besar aplikasi disebabkan oleh kecepatan dan sensitivitasnya yang jauh lebih tinggi. Penggunaan instrumen FT telah memperluas kapabilitas spektroskopi secara signifikan dan telah banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang yang sangat sulit untuk dianalisis dengan menggunakan instrumen dispersif. Tidak seperti pada instrumen dispersif yang melihat setiap frekuensi komponen secara sekuensial, dalam spektrometer FT, seluruh frekuensi dianalisis secara simultan.

Komponen utama dalam sistem FT adalah sumber radiasi, interferometer, dan detektor. Sumber radiasi yang digunakan sama dengan yang digunakan pada instrumen dispersif. Namun dalam instrumen FTIR, sumber radiasi tersebut harus lebih sering didinginkan dengan air untuk mendapatkan daya dan stabilitas yang lebih baik. Pendekatan yang sama sekali berbeda diterapkan dalam instrumen FTIR untuk mengukur absorpsi pada frekuensi komponen. Dalam hal ini monokromator digantikan dengan interferometer, yang membagi berkas sinar datang, menghasilkan perbedaan jalan optis antara berkas sinar tersebut, kemudian merekombinasikan kembali untuk mendapatkan sinyal interferensi repetitif yang diukur sebagai fungsi perbedaan jalan optis oleh detektor. Interferometer menghasilkan sinyal interferensi yang mengandung informasi spektral inframerah yang dihasilkan setelah melewati contoh.

Interferometer yang paling sering digunakan adalah interferometer Michelson (Gambar 2.17). Interferometer tersebut terdiri dari tiga komponen aktif, yaitu cermin bergerak, cermin tetap, dan pemisah berkas sinar. Kedua cermin saling tegak lurus satu sama lain. Pemisah berkas cahaya merupakan alat

semireflecting dan sering dibuat dengan mendeposisikan lapisan tipis germanium pada substrat KBr yang datar. Radiasi dari sumber IR yang lebar menuju kolimator, kemudian diarahkan ke interferometer, dan masuk ke dalam pemisah berkas sinar. Pada pemisah berkas sinar, separuh dari berkas IR dipantulkan dari dua cermin, dan kemudian digabungkan kembali pada pemisah berkas sinar. Karena adanya perubahan posisi relatif dari cermin bergerak terhadap cermin tetap, suatu pola interferensi dapat dihasilkan. Berkas sinar yang dihasilkan kemudian dilewatkan melalui contoh dan kemudian difokuskan pada detektor.



Gambar 2.17 Interferometer Michelson

BAB 3

METODE PERCOBAAN

3.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah Au (99,9 %), AgNO₃, natrium alginat, akua regia, fasa minyak/organik (kloroform, petroleum benzine, toluena, minyak zaitun, solar), NaOH, HCl, asam merkaptoundekanoat (MUA), dodekanatiol, akuabides.

Alat yang digunakan adalah *Particle Size Analyzer* (Malvern Zetasizer, ZEN-1600 dan NanoZS), *Transmission Electron Microscopy* (JEM-1400, JEOL, 120 kV), Spektrofotometer UV-Visible *double beam* (UV-1700, Shimadzu), Spektrometer *Fourier-Transform Infra Red* (IR-Prestige-21, Shimadzu), *contact angle goniometer* (FACE, type CA-D, Kyowa Kaimenkagaku Co.Ltd), tensiometer (Attension), turbidimeter, oven gelombang mikro, viskometer, stirrer, ultrasonikator, sentrifus.

3.2 Prosedur Kerja

Penelitian ini meliputi beberapa tahap, yaitu sintesis dan karakterisasi komposit Au/alginat dan Ag/alginat serta aplikasi komposit nanologam Au/alginat dan Ag/alginat dalam sistem emulsi.

3.2.1 Sintesis komposit nanologam Au/alginat dan Ag/alginat

Larutan HAuCl₄ dibuat dengan melarutkan sejumlah tertentu Au ke dalam akua regia, kemudian diuapkan untuk menghilangkan nitrat. Sejumlah volume tertentu larutan HAuCl₄ dengan konsentrasi yang divariasikan (rentang konsentrasi 10⁻⁴ – 10⁻³ M) dimasukkan ke dalam gelas piala, ditambahkan larutan natrium alginat pada konsentrasi tertentu yang divariasikan, kemudian diencerkan dengan air sehingga didapatkan larutan sebanyak 20 mL. Setelah dikocok, larutan dimasukkan ke dalam oven gelombang mikro bertekanan tinggi, dengan daya maksimum sebesar 800 W. Setelah diiradiasi selama beberapa menit dengan daya listrik tertentu (30%-100% dari daya total), gelas piala dikeluarkan dan didinginkan sampai temperatur kamar, kemudian disentrifugasi dengan kecepatan tertentu (3000 rpm) selama beberapa menit. Untuk mensintesis nanologam

Ag/alginate, percobaan dilakukan dengan cara yang sama namun dengan mengganti HAuCl_4 dengan AgNO_3 .

Variabel bebas yang dipelajari : konsentrasi AuCl_4^- , konsentrasi AgNO_3 , konsentrasi alginat, pH, daya iradiasi, waktu reaksi, dan waktu penyimpanan.

Sintesis dengan menggunakan pemanasan konvensional juga dilakukan sebagai pembanding, yaitu dengan menggunakan pemanasan di atas *hotplate* pada temperatur 70-75°C. Pemanasan dilakukan pada kondisi eksperimental yang sama dengan pemanasan menggunakan gelombang mikro, dan dilakukan hingga terbentuk warna yang karakteristik untuk nanopartikel Au (Ag).

3.2.2 Sintesis nanokomposit Au(Ag)/alginate/MUA/dodekanatiol

Koloid nanologam Au/alginate atau Ag/alginate pada kondisi optimum ditambahkan sejumlah larutan asam merkaptoundekanoat (MUA) dan dodekanatiol dalam volume tertentu. Pengocokan dilakukan hingga campuran menjadi homogen dan reaksi pertukaran ligan berjalan dengan sempurna. Variabel bebas yang dipelajari : konsentrasi MUA, konsentrasi dodekanatiol, rasio volume Au/alginate : MUA : dodekanatiol, dan pH.

3.2.3 Karakterisasi komposit nanologam Au(Ag)/alginate dan Au(Ag)/alginate/MUA/dodekanatiol

3.2.3.1 Karakterisasi secara spektrofotometri UV-Visible

Sejumlah contoh (nanologam dan komposisinya) dalam bentuk larutan berair (*aqueous solution*) yang akan diuji dimasukkan ke dalam kuvet spektrofotometer UV-Visible dan kurva absorbansi (intensitas plasmon permukaan) sebagai fungsi panjang gelombang dicatat dalam rentang panjang gelombang 200 – 1100 nm. Spektra yang diperoleh diolah dengan program Gaussian fitting. Spektra plasmon permukaan tersebut diperoleh untuk berbagai variasi dari setiap variabel bebas yang dipelajari. Dalam hal ini variabel yang dapat dibahas adalah nilai intensitas plasmon permukaan, panjang gelombang maksimum, serta pergeseran panjang gelombang maksimum yang terjadi.

Kinetika reduksi dalam pembentukan nanopartikel Au dan Ag juga dipelajari dengan memonitor spektra absorbansi yang diperoleh secara

spektrofotometri UV-Vis. Dari pengujian ini didapatkan kurva intensitas plasmon permukaan pada panjang gelombang maksimum yang diplotkan terhadap waktu reaksi.

Stabilitas nanologam dan komposisinya diuji dengan mengukur contoh secara spektrofotometri UV-Visible pada waktu 2 hari, 1 minggu, 2 minggu, 1 bulan, 2 bulan dan 3 bulan setelah pembuatan. Dari kurva intensitas plasmon permukaan sebagai fungsi panjang gelombang, dilakukan pengamatan terhadap kemungkinan bergesernya panjang gelombang maksimum serta perubahan bentuk kurva yang mungkin terjadi.

3.2.3.2 Karakterisasi secara hamburan sinar

Ukuran partikel, distribusi ukuran partikel dan potensial zeta didapatkan dari pengujian menggunakan metode *Dynamic Light Scattering* (DLS). Ukuran partikel dinyatakan dalam bentuk diameter hidrodinamik dan distribusi ukuran partikel dapat dinyatakan dalam bentuk % volume atau % jumlah dan lebar puncak. Untuk mempelajari parameter tersebut, dibuat kurva antara variabel bebas sebagai sumbu x dengan variabel terikat sebagai sumbu y.

3.2.3.3 Karakterisasi secara mikroskopi elektron

Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel juga dapat diperoleh dari pengujian dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Teknik instrumentasi ini juga dapat digunakan untuk memperlihatkan bentuk partikel. *Selected Area Electron Diffraction* (SAED) digunakan untuk menentukan spesi partikel yang terbentuk serta untuk menentukan jenis kristalnya. Sampel untuk studi TEM disiapkan dengan menempatkan tetesan nanopartikel pada grid TEM yang dilapis dengan karbon. Pembacaan dilakukan pada skala/perbesaran tertentu (20.000 hingga 200.000 kali).

3.2.3.4 Karakterisasi secara spektroskopi FT-Inframerah

Interaksi antara nanologam Au (atau Ag) dengan alginat dapat dijelaskan dengan spektroskopi FT-Inframerah. Scan untuk spektra IR dilakukan pada rentang bilangan gelombang 500 – 4000 cm^{-1} . Seluruh sampel yang digunakan dalam analisis berupa cairan.

3.2.4 Aplikasi komposit nanologam Au(Ag)/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak-air

3.2.4.1 Preparasi emulsi minyak-air

Komposit nanologam Au/alginat, minyak (kloroform, toluena, petroleum benzine), air dengan rasio tertentu disiapkan kemudian dihomogenkan dengan vortex mixer, dan disonikasi selama beberapa menit. Setelah dipreparasi, emulsi yang dihasilkan disimpan pada temperatur 25°C. pH sistem emulsi divariasikan dengan penambahan HCl atau NaOH. Variabel bebas yang dipelajari adalah jenis pemodifikasi untuk nanokomposit, rasio volume fasa minyak : fasa air, ukuran nanokomposit, dan pH.

3.2.4.2 Karakteristik komposit nanologam Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada antarmuka minyak-air

Sistem emulsi pada setiap variasi pH diamati dari segi perubahan visual yang terjadi, serta perubahan absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Visible. Pengujian ini dilakukan untuk beberapa jenis nanokomposit yang diaplikasikan dalam emulsi. Pengujian ini juga dilakukan untuk mendapatkan informasi mengenai reversibilitas *self-assembly* komposit pada antarmuka.

3.2.4.3 Pengujian sifat fisikokimia emulsi

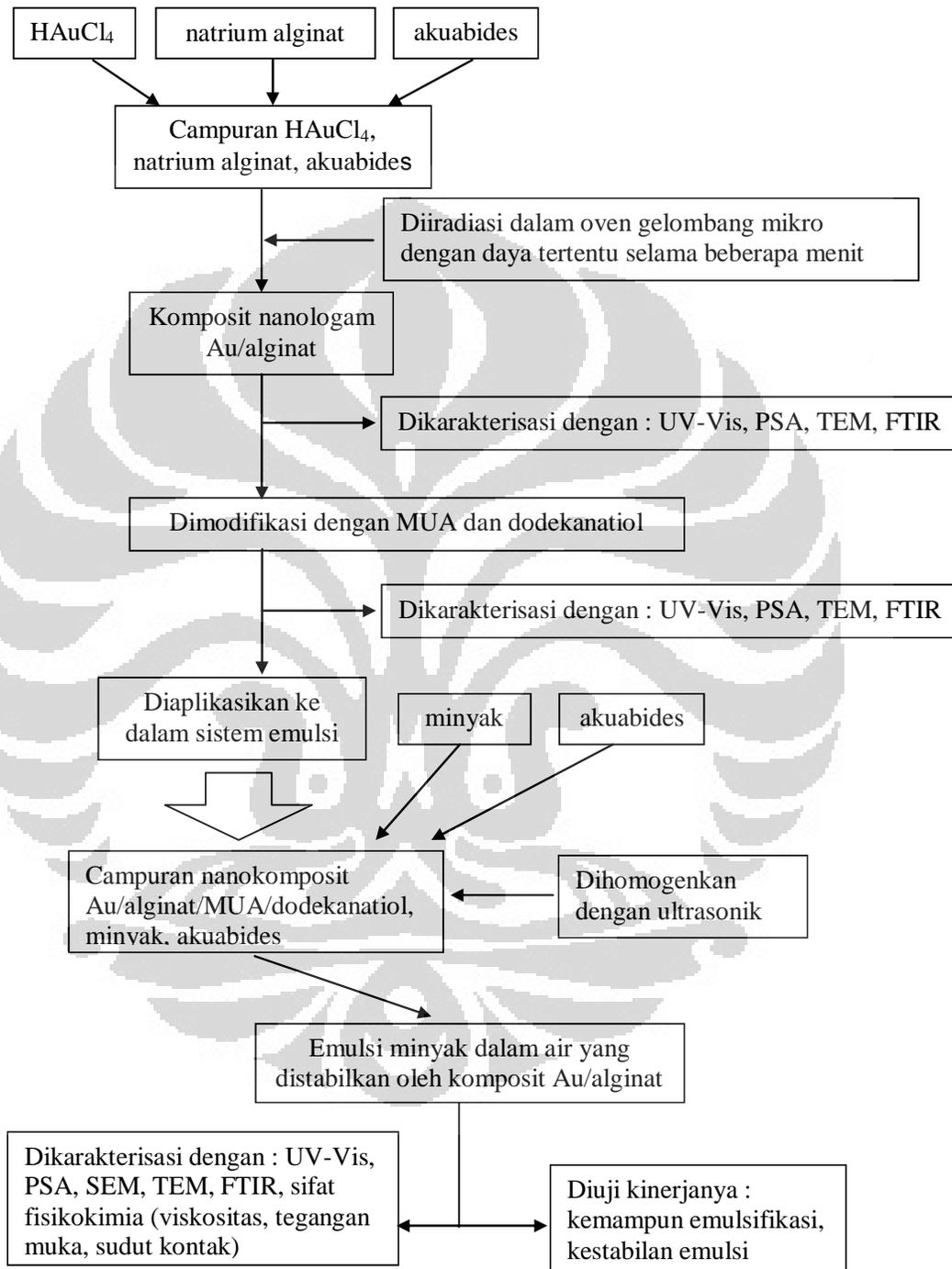
Ukuran dan distribusi partikel emulsi, serta potensial zeta ditetapkan dengan PSA (DLS). Tingkat kekeruhan diukur secara turbidimetri, tegangan antarmuka diukur dengan tensiometer, dan sudut kontak diukur dengan *contact angle meter*. Semua pengukuran dilakukan pada temperatur ruang.

3.2.4.4 Pengujian kemampuan emulsifikasi nanokomposit Au(Ag)/alginat/MUA/ dodekanatiol

Kemampuan emulsifikasi diuji dengan banyaknya volume minyak yang dapat membentuk emulsi yang stabil serta stabilitas emulsi yang diukur dalam jangka waktu tertentu. Fasa minyak, air, dan komposit nanologam penstabil emulsi dengan komposisi tertentu dimasukkan ke dalam gelas piala dan disonikasi selama 5 menit.

Variabel yang dipelajari adalah jenis pemodifikasi untuk nanologam Au(Ag)/alginat, konsentrasi pemodifikasi, konsentrasi nanokomposit, rasio fasa minyak : fasa air, serta pH. Pengujian stabilitas dilakukan dengan menguji

ukuran partikel menggunakan PSA. Ketidakstabilan dipelajari berdasarkan pola perubahan ukuran partikel serta distribusi ukuran partikel serta turbiditas.



Gambar 3.1 Skema sintesis dan aplikasi komposit nanologam Au(Ag)/alginat. Untuk sintesis nanologam Ag/alginat, HAuCl₄ diganti dengan AgNO₃

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini mempelajari metode sintesis untuk nanopartikel Au dan Ag dengan memanfaatkan alginat sebagai pereduksi sekaligus penstabil, supaya didapatkan teknik sintesis satu tahap yang sederhana, mudah, dan singkat. Dalam penelitian ini pembahasan tentang aplikasi secara detail tidak ditonjolkan, karena penekanan dari penelitian ini dibatasi pada peranan alginat dan gelombang mikro dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag serta modifikasi nanopartikel tersebut untuk meningkatkan hidrofobitasnya, sehingga dihasilkan suatu material nanokomposit baru yang memiliki sifat antarmuka yang menarik. Beberapa tinjauan tentang potensi nanokomposit tersebut dalam sistem emulsi dibahas secara umum untuk memperkuat fenomena karakteristik antarmuka dan kaitannya dengan morfologi dan interaksi dalam sistem koloidal nanopartikel.

Parameter keberhasilan sintesis meliputi karakteristik morfologi, karakteristik optis, serta stabilitas nanopartikel yang dihasilkan, yaitu dapat diperolehnya ukuran partikel dalam skala nanometer, dengan distribusi ukuran yang cukup sempit, absorbansi puncak SPR yang tinggi yang menunjukkan kuantitas yang besar, serta stabilitas yang tinggi dalam rentang waktu penyimpanan yang relatif lama. Dari penelitian ini diharapkan dapat diperoleh informasi mengenai berbagai faktor yang berperan terhadap karakteristik nanopartikel yang dihasilkan, sehingga dapat disimpulkan faktor-faktor yang harus dikontrol untuk memperoleh nanopartikel dengan morfologi dan spektra SPR tertentu yang diinginkan.

Nanopartikel Au dan Ag yang diperoleh dari tahapan sintesis tersebut dimodifikasi lebih lanjut supaya memiliki tingkat hidrofobitas tertentu sehingga dapat diaplikasikan sebagai penstabil emulsi minyak dalam air. Parameter keberhasilan tahapan aplikasi nanopartikel tersebut meliputi kemampuan emulsifikasi dan stabilitas emulsi yang tinggi, yang dapat dilihat dari jumlah minyak yang dapat terperangkap dalam droplet emulsi, energi adsorpsi nanopartikel yang tinggi pada permukaan minyak, serta kestabilan ukuran droplet emulsi selama waktu penyimpanan tertentu.

Variabel yang dipelajari dalam tahapan sintesis meliputi : rasio konsentrasi alginat/prekursor logam, pH, daya iradiasi, waktu iradiasi, kekuatan ionik, serta waktu penyimpanan untuk uji kestabilan. Rasio konsentrasi alginat/prekursor logam dapat dipelajari dengan dua cara yaitu, menguji variasi konsentrasi prekursor logam pada konsentrasi alginat yang konstan, serta menguji variasi konsentrasi alginat pada konsentrasi prekursor logam yang konstan. Pertimbangan dalam penggunaan kedua cara ini adalah karena alginat memiliki dua fungsi, yaitu sebagai pereduksi dan penstabil, sehingga dengan pengaturan konsentrasi alginat yang konstan maupun berubah, peran kedua fungsi tersebut dapat terlihat dengan jelas.

Penggunaan prekursor logam berupa HAuCl_4 dan AgNO_3 , berturut-turut untuk preparasi nanopartikel Au dan Ag, dilakukan berdasarkan pertimbangan bahwa sumber Au(III) dan Ag(I) yang paling potensial untuk dikonversi menjadi Au^0 dan Ag^0 (berturut-turut) adalah AuCl_4^- dan garam Ag^+ karena potensial reduksinya yang besar yaitu sebagai berikut :



Meskipun jika dibandingkan dengan reaksi $\text{Au}^{3+} \rightleftharpoons \text{Au}^0$, reaksi $\text{AuCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^0$ memiliki potensial reduksi yang lebih kecil, namun penggunaan AuCl_4^- sebagai prekursor Au lebih dipilih karena kedekatan potensial reduksinya dengan potensial reduksi untuk reaksi $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^0$ serta alasan yang bersifat teknis yaitu ketersediaan atau kemudahan diperoleh yang cukup besar. Berbagai penelitian sebelumnya juga menggunakan AuCl_4^- sebagai prekursor untuk sintesis nanopartikel Au (Anh *et.al.*, 2010, Bai *et.al.*, 2007, Jaouen *et.al.*, 2010, Yehezkel *et.al.*, 2011, Boca *et.al.*, 2012, Chen *et.al.*, 2011, Choi *et.al.*, 2014).

Perhitungan energi interaksi yang terlibat dalam sistem nanopartikel Au(Ag)/alginat dilakukan untuk menganalisis beberapa parameter yang memiliki kontribusi terhadap stabilisasi nanopartikel. Dengan mempelajari energi interaksi tersebut dapat diperoleh kesimpulan tentang variabel kritis yang harus dikontrol untuk mendapatkan tingkat kestabilan nanopartikel yang tinggi.

Dalam tahapan aplikasi nanopartikel, terdapat tahapan modifikasi nanopartikel dan pengujian kinerja sebagai penstabil emulsi. Adapun variabel

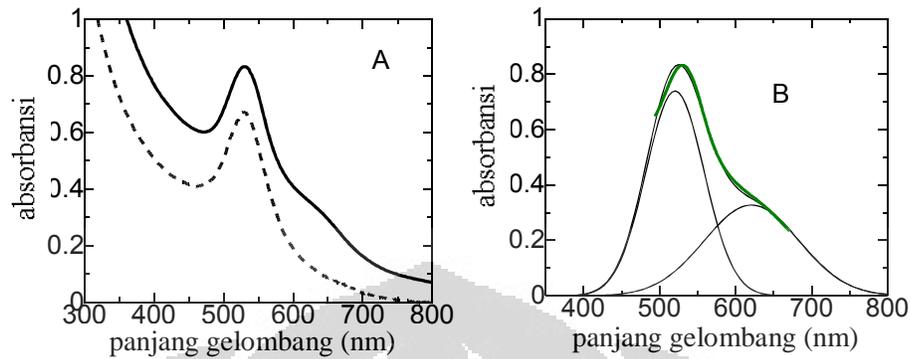
yang dipelajari dalam tahapan aplikasi tersebut meliputi : pengaruh pemodifikasi berbasis alkiltiol, rasio Au(Ag)/alginat : senyawa tiol, pH, jenis minyak, ukuran partikel nanokomposit, serta waktu penyimpanan untuk uji kestabilan. Senyawa alkiltiol yang dipilih adalah yang memiliki rantai alkil yang panjang yaitu dodekanatiol dan yang memiliki gugus karboksilat yaitu asam merkaptoundekanoat (MUA). Variabel terikat yang dipelajari meliputi spektra SPR nanokomposit Au(Ag)/alginat/tiol sebelum dan sesudah aplikasi, turbiditas, ukuran dan distribusi ukuran droplet emulsi, volume minyak yang dapat membentuk emulsi yang *miscible*, tegangan muka, sudut kontak, dan energi adsorpsi nanokomposit pada antarmuka minyak-air.

4.1. Perbandingan antara teknik gelombang mikro dan pemanasan konvensional dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag

Dalam penelitian ini nanopartikel Au dan Ag disintesis dengan menggunakan teknik gelombang mikro. Pemilihan teknik sintesis ini didasari oleh pertimbangan bahwa penggunaan irradiasi gelombang mikro memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan pemanasan konvensional, antara lain adalah laju pemanasan yang lebih tinggi, tidak adanya gradien termal, serta pemanasan yang homogen dalam seluruh larutan yang bereaksi. Beberapa faktor tersebut memungkinkan terjadinya laju nukleasi yang tinggi, sehingga didapatkan produk partikel yang berukuran kecil dengan distribusi ukuran yang sempit dan kemurnian yang tinggi (Pal dan Deb, 2012). Dilihat dari segi efisiensi waktu, dengan menggunakan teknik gelombang mikro, nanopartikel yang diinginkan dapat terbentuk dalam jumlah signifikan dalam rentang waktu yang cukup singkat yaitu dalam skala menit. Dalam percobaan ini sintesis nanopartikel Au dan Ag dapat dilakukan dalam waktu 1 – 3 menit, bergantung pada kondisi eksperimental yang digunakan. Jika digunakan pemanasan konvensional (yaitu pemanasan termal dengan menggunakan *hotplate*/pemanas listrik), maka dibutuhkan waktu 20-30 menit, untuk mendapatkan absorbansi yang sama dengan absorbansi jika digunakan teknik gelombang mikro, pada kondisi eksperimental (pH, konsentrasi pereaksi, volume, temperatur) yang sama.

Pemilihan akuabides sebagai pelarut selain karena kemampuannya dalam melarutkan alginat dan larutan garam prekursor logam, adalah karena pertimbangan bahwa pelarut yang digunakan dalam sintesis menggunakan irradiasi gelombang mikro memiliki peran penting terhadap ukuran dan morfologi produk akhir yang terbentuk. Dalam pelarut yang berbeda, laju tumbukan antar molekul reaktan, laju pemanasan, dan temperatur reaksi juga berbeda. Air memiliki momen dipol yang sangat tinggi sehingga menjadikannya sebagai salah satu pelarut yang paling baik untuk reaksi yang dibantu oleh gelombang mikro. Karakteristik dielektrik pelarut juga merupakan faktor yang penting dalam nukleasi dan pertumbuhan. Konstanta dielektrik merepresentasikan kemampuan material untuk terpolarisasi oleh medan listrik eksternal. Telah diketahui sebelumnya bahwa ion-ion cenderung lebih stabil dalam pelarut yang memiliki konstanta dielektrik tinggi. Kestabilan ion-ion tersebut dapat menghambat pertumbuhan inti yang disebabkan oleh friksi dan tumbukan antar molekul yang terbentuk. Dengan demikian penurunan laju pertumbuhan lebih terlihat menonjol dalam sistem yang mengandung pelarut dengan konstanta dielektrik yang tinggi. Laju pertumbuhan yang rendah dapat menghasilkan partikel dengan distribusi ukuran yang sempit, sebagaimana yang terjadi dalam sintesis nanopartikel ZnS dengan bantuan gelombang mikro dan pelarut air (Soltani et.al, 2012). Dibandingkan dengan etilena glikol yang hanya memiliki konstanta dielektrik sebesar 37, konstanta dielektrik air jauh lebih tinggi yaitu 70.

Untuk membandingkan pengaruh teknik sintesis antara pemanasan dengan gelombang mikro dan pemanasan konvensional terhadap karakteristik nanopartikel Au yang dihasilkan, dalam percobaan ini juga dilakukan sintesis nanopartikel Au menggunakan teknik pemanasan konvensional pada variabel bebas lain yang diatur konstan (konsentrasi AuCl_4^- , konsentrasi alginat, volume larutan dan pH). Spektra SPR nanopartikel Au yang didapatkan dari kedua teknik sintesis tersebut dibandingkan dan diperlihatkan dalam Gambar 4.1 A.



Gambar 4.1 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat menggunakan teknik pemanasan konvensional (—) dan bantuan gelombang mikro (- - -). Konsentrasi awal $\text{AuCl}_4^- = 0,20$ mM, alginat = 0,375 % b/v. B. Hasil analisis Gaussian fitting untuk spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis menggunakan teknik pemanasan konvensional ($T = 70-75^\circ\text{C}$)

Gambar 4.1 A memperlihatkan bahwa terdapat perbedaan antara nanopartikel Au yang disintesis dengan menggunakan teknik pemanasan konvensional dan dengan memanfaatkan irradiasi gelombang mikro. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan teknik pemanasan konvensional tidak hanya menunjukkan puncak pada panjang gelombang sekitar 525 nm, namun juga *shoulder* pada daerah panjang gelombang yang besar. Berdasarkan analisis menggunakan Gaussian *fitting* (Gambar 4.1 B) terlihat bahwa terdapat puncak tambahan pada panjang gelombang di atas 600 nm. Puncak tersebut mengindikasikan pembentukan partikel dengan ukuran besar dan/atau partikel dengan bentuk selain bulat. Hal ini berbeda dengan nanopartikel Au yang disintesis dengan teknik irradiasi gelombang mikro, yang hanya menunjukkan sebuah puncak pada daerah yang karakteristik untuk SPR nanopartikel Au bulat.

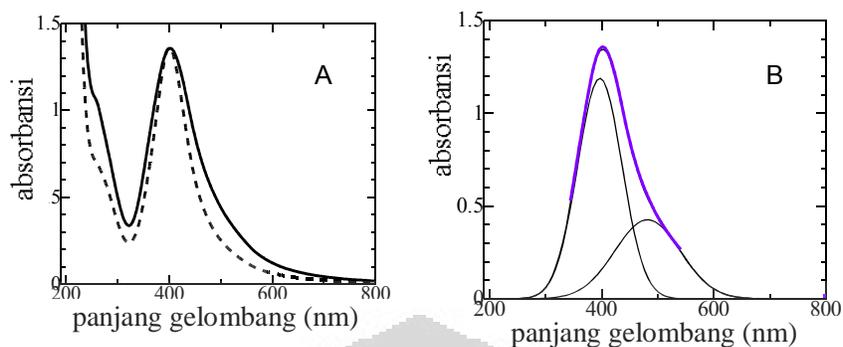
Hasil pengujian dengan *Particle Size Analyzer* (Tabel 4.1) menunjukkan bahwa penggunaan teknik irradiasi gelombang mikro dapat menghasilkan nanopartikel Au dengan ukuran yang lebih kecil dan distribusi ukuran yang lebih homogen. Hal ini disebabkan oleh pemanasan oleh gelombang mikro yang lebih efisien melalui penyerapan radiasi oleh molekul polar yang kemudian mengkonversikan energi tersebut menjadi energi termal. Dengan demikian dalam

waktu yang lebih singkat reaksi nukleasi dapat berjalan dengan efektif dan laju nukleasi yang tinggi tersebut menghasilkan ukuran nanopartikel yang cukup kecil. Pemanasan yang lebih homogen dan terlokalisasi dalam teknik sintesis tersebut mendorong laju nukleasi yang seragam sehingga menghasilkan distribusi ukuran yang seragam pula. Hal ini dapat dilihat dari nilai % volume maupun lebar spektra dalam pengujian ukuran partikel. % volume yang tinggi dan tidak ditemukannya beberapa jenis ukuran partikel menunjukkan bahwa distribusi ukuran relatif homogen. Pola yang mirip juga ditemukan pada konsentrasi AuCl_4^- dan pH yang berbeda. Ketidakhomogenan pada sintesis dengan pemanasan konvensional ini juga ditemukan pada sintesis nanopartikel oksida logam tanah jarang M_2O_3 (M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) (Panda *et al.*, 2007).

Tabel 4.1. Ukuran nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat menggunakan teknik pemanasan konvensional dan gelombang mikro

Teknik Preparasi	[AuCl ₄ ⁻] 0,20 mM, [alginat] 0,375 M		[AuCl ₄ ⁻] 0,40 mM, [alginat] 0,375 M	
	Ukuran partikel (nm)	% volume	Ukuran partikel (nm)	% volume
Konvensional	5,661	95,9	8,351	88,2
	32,69	3,0	37,03	3,7
	327,8	1,1	501,9	7,7
Gelombang mikro	2,465	98,7	8,965	96,6
			142,5	3,4

Penggunaan irradiasi gelombang mikro sebagai teknik sintesis nanopartikel Ag juga lebih menguntungkan dibandingkan dengan teknik pemanasan konvensional, selain dari segi waktu sintesis yang singkat, juga ukuran nanopartikel yang kecil dan monodispersitas yang tinggi. Hasil percobaan menunjukkan bahwa sintesis nanopartikel Ag dengan alginat menggunakan teknik gelombang mikro hanya membutuhkan waktu 2 menit untuk mendapatkan nanopartikel Ag dalam jumlah yang signifikan (pada konsentrasi Ag^+ sebesar 0,50 mM dan daya irradiasi sebesar 50% dari daya total 800 W). Jika digunakan teknik sintesis dengan pemanasan konvensional pada kondisi eksperimental yang sama, dibutuhkan waktu 30 menit untuk mendapatkan absorbansi yang hampir sama.



Gambar 4.2 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan teknik gelombang mikro (- - -) dan teknik pemanasan konvensional pada $T = 70-75^{\circ}\text{C}$ (—). B. Hasil dekonvolusi Gaussian fitting untuk spektra nanopartikel Ag yang disintesis dengan pemanasan konvensional

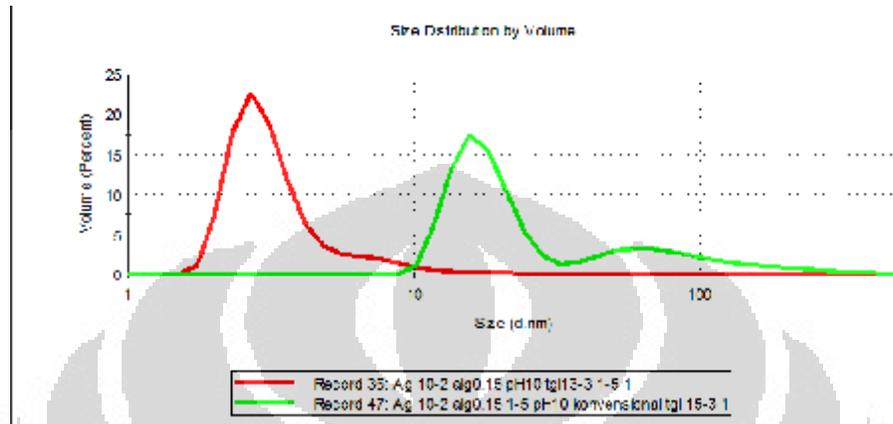
Jika dilihat dari bentuk spektra SPR (Gambar 4.2 A) teknik pemanasan konvensional menghasilkan bentuk spektra yang melebar pada panjang gelombang yang besar, mirip dengan pola yang didapatkan untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan pemanasan konvensional. Hasil Gaussian *fitting* (Gambar 4.2 B) menunjukkan adanya puncak SPR tambahan pada panjang gelombang yang besar, yang mengindikasikan polidispersitas ukuran yang tinggi dan bentuk partikel yang lebih bervariasi.

Tabel 4.2 Ukuran partikel dan % volume nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat menggunakan teknik gelombang mikro dan pemanasan konvensional

Teknik sintesis	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
Gelombang mikro	3,564	99,4	1,202
Pemanasan konvensional	8,766 46,65	71,4 28,1	2,261 32,00

Hal ini didukung oleh hasil pengujian ukuran partikel yang diperlihatkan oleh Tabel 4.2. Nilai % volume yang rendah, adanya dua jenis ukuran partikel dan bentuk kurva distribusi ukuran yang bimodal untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan pemanasan konvensional (Gambar 4.3) menunjukkan polidispersitas ukuran yang tinggi. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa

teknik sintesis menggunakan bantuan energi gelombang mikro sangat potensial untuk sintesis nanopartikel berukuran kecil dan homogen.



Gambar 4.3 Kurva ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat menggunakan teknik pemanasan konvensional (hijau) dan irradiasi gelombang mikro (merah)

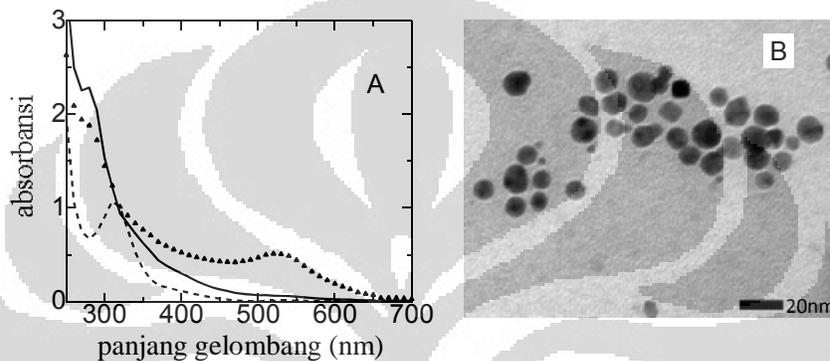
4.2 Sintesis nanokomposit Au/alginat

Kemampuan alginat dalam mereduksi Au(III) diperlihatkan oleh hasil pengujian secara spektrofotometri yang menunjukkan puncak SPR yang karakteristik untuk nanopartikel Au bulat (Gambar 4.4 A). Larutan HAuCl_4 memperlihatkan absorpsi yang kuat pada daerah sekitar 200 nm (tidak ditunjukkan dalam Gambar) dan sekitar 300 nm, yang keduanya diakibatkan oleh transfer muatan dari ligan ke logam (*ligand to metal charge transfer*, LMCT) dari ion-ion AuCl_4^- antara Au(III) dan ligan kloro (Liang *et.al.*, 2010, Kim *et.al.*, 2004, He dan Urban, 2005, Esumi *et.al.*, 2000).

Spektra untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat menunjukkan bahwa puncak pada daerah sekitar 300 nm tersebut sudah menghilang, yang menunjukkan bahwa seluruh AuCl_4^- telah tereduksi menjadi Au^0 . Puncak yang karakteristik dalam spektrum alginat yaitu pada daerah sekitar 280 nm (yang menunjukkan adanya transisi $\pi - \pi^*$ dan $n - \pi^*$ dari gugus $-\text{OH}$ dan/atau $-\text{C}=\text{O}$) juga mengalami perubahan setelah reaksi reduksi berlangsung, yaitu menurun intensitasnya dan hanya membentuk *shoulder*. Hal ini

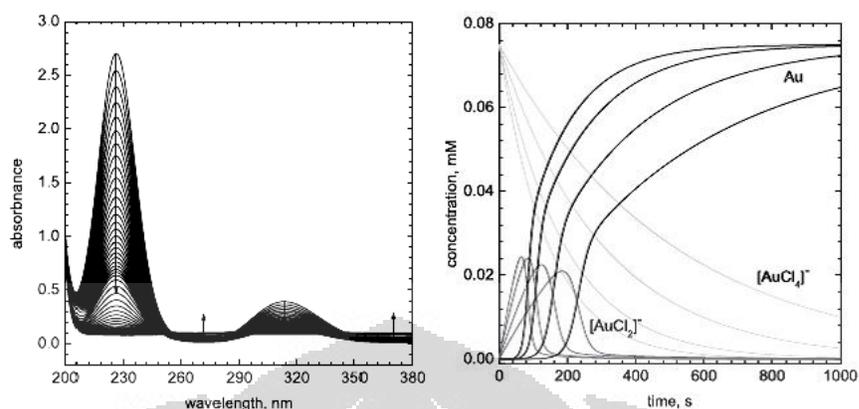
memperlihatkan bahwa terjadi interaksi antara gugus fungsi tertentu dalam alginat dengan AuCl_4^- .

Hasil pengujian dengan TEM (Gambar 4.4 B) memperlihatkan bahwa nanopartikel Au yang dihasilkan memiliki bentuk bulat dan hampir bulat. Meskipun tidak terlalu jelas, lapisan alginat (yang berwarna putih terang) terlihat menyelimuti partikel. Lapisan tersebut berperan dalam menghalangi terjadinya interaksi antar partikel sebagaimana akan dibahas dalam sub-bab berikutnya.



Gambar 4.4 A. Spektra UV-Visible untuk larutan HAuCl_4 (- - -), alginat (—), dan nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat (\blacktriangle). B. Gambar TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat (*scale bar* = 20 nm)

Meskipun secara teoritis kompleks AuCl_4^- sangat stabil sehingga hanya terurai sedikit menghasilkan Au^{3+} , namun beberapa penelitian menunjukkan bahwa reaksi reduksi AuCl_4^- oleh suatu reduktor yang sesuai dapat berjalan dengan sempurna menghasilkan Au^0 , dan diasumsikan seluruh reaktan yaitu AuCl_4^- tidak tersisa pada akhir reaksi (Sun *et.al.*, 2009, Polte *et.al.*, 2010, Tatchev *et.al.*, 2011, Tsutsui *et.al.*, 2011, Streszewski *et.al.*, 2012, Tangeysh *et.al.*, 2013). Polte *et.al.* (2010) mempelajari reaksi reduksi AuCl_4^- oleh NaBH_4 menggunakan instrumen *small angle X-ray* (SAXS) dan menemukan bahwa dalam waktu 200 millidetik seluruh spesi emas berada dalam bentuk Au^0 , yang berupa kluster atau partikel. Pembentukan nanopartikel Au tersebut diikuti oleh proses pertumbuhan (*growth*) yang menyebabkan terbentuknya partikel dengan ukuran yang lebih besar.



Gambar 4.5 Kiri : Spektra UV-Vis untuk kompleks AuCl_4^- pada reaksi reduksi AuCl_4^- oleh hidrazin menghasilkan nanopartikel Au pada rentang variasi waktu tertentu. Kanan : Konsentrasi spesi AuCl_4^- , AuCl_2^- dan nanopartikel Au yang terbentuk dalam rentang variasi waktu tertentu, pada berbagai konsentrasi hidrazin (Streszewski *et.al.*, 2012)

Streszewski *et.al.* (2012) melaporkan bahwa reduksi AuCl_4^- oleh hidrazin berjalan sempurna yang ditunjukkan oleh menghilangnya puncak yang karakteristik untuk kompleks AuCl_4^- yaitu pada daerah sekitar 200 nm dan 300 nm, sebagaimana terlihat dalam Gambar 4.5. Pada penelitian ini, menurunnya puncak AuCl_4^- pada daerah 200 nm tidak dapat dilihat dengan jelas karena mengalami tumpang-tindih dengan puncak alginat pada daerah sekitar 260 nm.

Meskipun terlihat bertentangan dengan yang diprediksikan oleh reaksi kesetimbangan senyawa kompleks AuCl_4^- , namun fenomena tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut. Konsentrasi AuCl_4^- yang digunakan relatif kecil sehingga molekul reduktor dapat lebih mudah berinteraksi dengan Au(III) karena rintangan 'sterik' yang lebih kecil. Hal ini mengakibatkan reaksi reduksi dapat berlangsung dengan mudah. Namun diperkirakan reaksi tersebut tidak berjalan dalam satu tahap seperti reaksi reduksi satu elektron. Karena melibatkan tiga elektron maka reaksi reduksi tersebut berlangsung dalam tiga tahap, dan melibatkan pembentukan *intermediate* berupa AuCl_3^- dan AuCl_2^- (Streszewski *et.al.*, 2012). Oleh karena itu, jika dibandingkan dengan reaksi Ag^+ menjadi Ag^0 yang hanya melibatkan satu tahap reaksi, yaitu reaksi reduksi satu elektron, keseluruhan laju reaksi AuCl_4^- menjadi Au^0 relatif lebih lambat.

Jumlah ion Au(III) yang masih tersisa dalam larutan (tidak tereduksi membentuk nanopartikel Au) dapat dianalisis dengan menggunakan ICP (Orendorff dan Murphy, 2006). Tsutsui *et.al.* (2011) melaporkan bahwa reaksi sintesis nanopartikel Au bulat melalui reduksi AuCl_4^- oleh NaBH_4 dengan adanya surfaktan *cethyltrimethyl-ammonium bromide* (CTAB) dan *benzyltrimethyl-ammonium chloride* (BDAC) pada kondisi tertentu dapat berlangsung dengan *yield* sebesar 100%, dan jumlah nanopartikel Au yang diperoleh adalah sekitar $6,07 \times 10^{13} \text{ mL}^{-1}$. Choi *et.al.* (2014) juga menemukan bahwa *yield* reaksi reduksi AuCl_4^- oleh bioreduktor (yaitu katekin) adalah sebesar 99,1%, mengindikasikan bahwa reaksi tersebut sangat efisien.

Alginate dalam percobaan ini tidak hanya berfungsi sebagai penstabil namun juga berperan sebagai pereduksi untuk prekursor Au. Pada rentang daya irradiasi yang dipelajari, pemanasan larutan HAuCl_4 saja tanpa adanya alginate tidak menghasilkan perubahan warna maupun spektra UV-Visible, yang menunjukkan bahwa reaksi pembentukan nanopartikel Au tidak dapat berjalan. Dengan menambahkan alginate ke dalam larutan HAuCl_4 , maka terjadi perubahan warna menjadi merah muda, sehingga dapat disimpulkan bahwa dalam percobaan tersebut alginate berperan sebagai pereduksi.

4.2.1 Pengaruh konsentrasi AuCl_4^-

Konsentrasi AuCl_4^- sebagai prekursor logam Au sangat berpengaruh terhadap karakteristik nanopartikel Au yang dihasilkan. Pada konsentrasi alginate yang konstan, perubahan konsentrasi AuCl_4^- mengakibatkan perubahan warna larutan yang signifikan (Gambar 4.6 A). Pada konsentrasi AuCl_4^- yang kecil, yaitu sebesar 0,10 mM, warna larutan hanya sedikit berubah yaitu menjadi pink yang sangat tipis yang menunjukkan bahwa proses pembentukan nanopartikel Au tidak berjalan secara efektif. Dengan meningkatnya konsentrasi AuCl_4^- menjadi 0,20 mM, terlihat warna larutan menjadi merah muda, yang menunjukkan terbentuknya nanopartikel Au dalam jumlah yang signifikan. Perubahan warna menjadi ungu terjadi pada konsentrasi AuCl_4^- di atas 0,20 mM.

Hasil uji spektrofotometri UV-Visible nanopartikel Au yang disintesis dengan alginate pada beberapa variasi konsentrasi tersebut ditunjukkan dalam

Gambar 4.6 B. Kurva hubungan antara konsentrasi AuCl_4^- dengan panjang gelombang SPR maupun dengan absorbansi diperlihatkan oleh Gambar 4.4 C.

Kurva yang diperlihatkan oleh Gambar 4.6 C menunjukkan bahwa absorbansi makin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi, yang menunjukkan bahwa kuantitas nanopartikel yang terbentuk semakin banyak. Hal ini sesuai dengan persamaan 4.1 yang menghubungkan antara absorbansi dengan kuantitas nanopartikel yang terbentuk (Pérez-Juste *et.al.*, 2005).

$$A = l\sigma_{ext} \frac{C}{2,303} \dots\dots\dots 4.1$$

A = absorbansi, l = panjang jalan cahaya (nm), σ_{ext} = *extinction cross-section* dari partikel tunggal (nm^2), C = jumlah nanopartikel logam M^0 per satuan volume

Gambar 4.6 C juga memperlihatkan terjadinya pergeseran panjang gelombang puncak SPR ke arah nilai yang lebih besar, dengan makin besarnya konsentrasi AuCl_4^- . Menurut Alvarez *et.al.* (1997), hubungan antara panjang gelombang SPR dengan ukuran partikel ditunjukkan oleh persamaan 4.2.

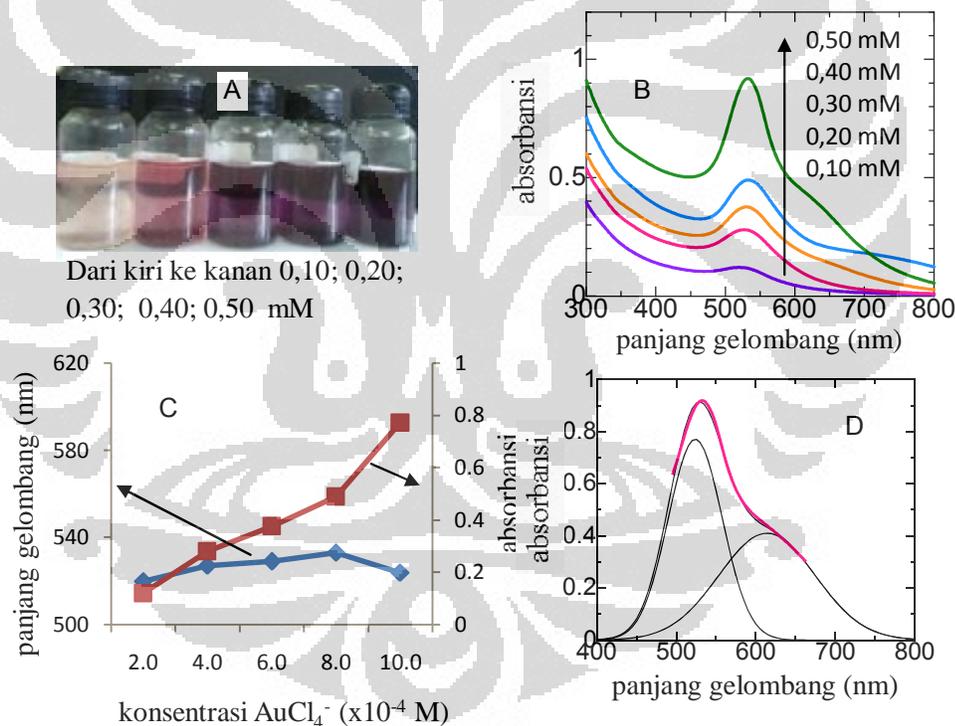
$$\omega_s = \frac{Av_F}{r} \dots\dots\dots 4.2$$

ω_s = frekuensi (dalam Hz) yang berkaitan dengan posisi puncak SPR, A = faktor proporsionalitas yang nilainya diasumsikan sama dengan satu, v_F = kecepatan Fermi = $1,4 \times 10^8$ cm/s, r = radius partikel logam.

Berdasarkan persamaan 4.2, dapat dilihat bahwa semakin besar nilai r maka nilai ω_s semakin kecil, atau panjang gelombang semakin besar. Meskipun persamaan tersebut hanya berlaku untuk partikel logam dalam vakum, namun nilai ω_s atau panjang gelombang yang diperoleh dari spektra UV-Vis (Gambar 4.6 B) dapat digunakan untuk membuat perkiraan kasar tentang ukuran partikel yang diperoleh. Dengan demikian data yang didapatkan dalam eksperimen ini menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi AuCl_4^- dapat mengakibatkan ukuran nanopartikel yang makin besar. Hal ini didukung oleh data hasil pengujian menggunakan *Particle Size Analyzer* yang akan dibahas lebih lanjut. Meningkatnya ukuran partikel dapat disebabkan oleh makin banyaknya nukleasi yang terjadi. Densitas inti yang tinggi tersebut memungkinkan terjadinya interaksi

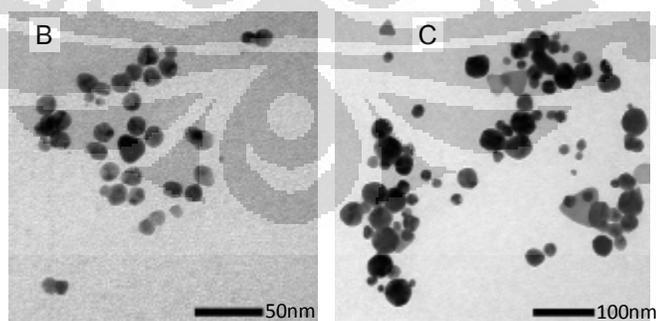
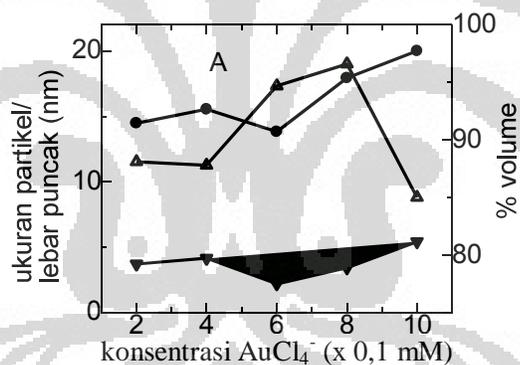
antar inti maupun partikel primer yang dihasilkan dalam proses pertumbuhan inti, sehingga membentuk kluster / agregat yang berukuran lebih besar.

Pada konsentrasi AuCl_4^- yang lebih besar atau sama dengan 0,30 mM, terlihat bahwa nanopartikel Au yang dihasilkan dari proses reduksi memberikan puncak SPR tidak hanya pada panjang gelombang sekitar 530 nm, namun juga menunjukkan adanya *shoulder* pada panjang gelombang di atas 600 nm, yang mengindikasikan adanya puncak tambahan pada daerah panjang gelombang tersebut. Pengolahan kurva lebih lanjut dengan menggunakan program Gaussian fitting untuk konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,50 mM menunjukkan bahwa puncak yang ditunjukkan oleh nanopartikel Au pada kondisi tersebut merupakan gabungan dari dua buah puncak pada panjang gelombang 524 nm dan 614 nm (Gambar 4.6 D).



Gambar 4.6 Kenampakan koloid (A) dan spektra SPR (B) nanologam Au yang direduksi oleh alginat (konsentrasi 0,5%) pada berbagai konsentrasi AuCl_4^- . C. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan konsentrasi AuCl_4^- pada konsentrasi alginat 0,25% b/v. D. Hasil analisis Gaussian fitting untuk nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM

Puncak ganda yang terlihat pada Gambar 4.6 D menunjukkan adanya dua kemungkinan. Yang pertama, ukuran partikel yang besar, dan yang kedua, terbentuknya nanopartikel dengan bentuk selain bulat, misalnya segitiga dan batang. Sebagaimana telah dipahami sebelumnya bahwa nanopartikel emas berbentuk batang maupun segitiga memiliki dua buah puncak SPR yaitu puncak longitudinal, yang memiliki panjang gelombang yang relatif besar (≥ 600 nm) dan puncak transversal (panjang gelombang sekitar 530 nm). Pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,40 mM, bentuk puncak ganda tersebut semakin terlihat dengan jelas, namun dengan puncak kedua yang bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar, yaitu di atas 700 nm. Panjang gelombang untuk puncak longitudinal sangat dipengaruhi oleh aspek rasio (yaitu perbandingan antara sisi panjang dan sisi pendek dari bentuk batang), bentuk ujung dari partikel batang tersebut, dan volume partikel. Semakin besar aspek rasio maka panjang gelombang puncak longitudinal semakin bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar (Link *et.al.*, 2003).

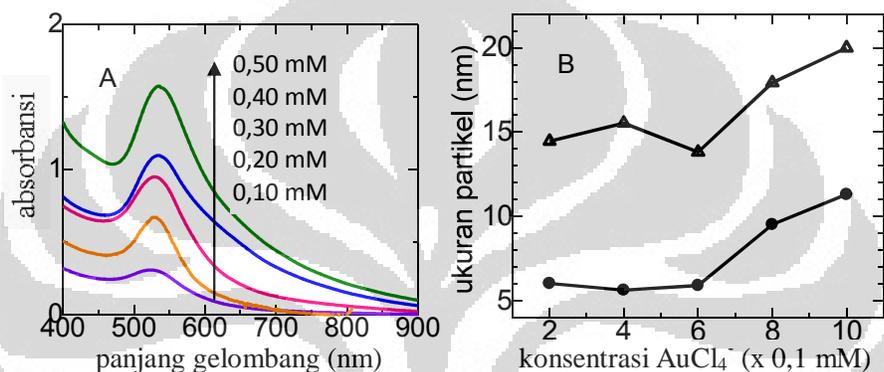


Gambar 4.7 A. Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (▲) dan lebar puncak (▼) dengan konsentrasi AuCl_4^- (konsentrasi alginat 0,25% b/v). Hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,20 mM (B) dan 0,50 mM (C). *Scale bar* = 50 nm (B) dan 100 nm (C)

Hasil pengujian dengan *Particle Size Analyzer* (Gambar 4.7 A) menunjukkan bahwa pada konsentrasi AuCl_4^- awal sebesar 0,10 mM, diperoleh ukuran yang cukup kecil (< 15 nm) namun dengan % volume yang relatif rendah yaitu di bawah 90 %. Konsentrasi prekursor logam yang relatif rendah dapat mengakibatkan interaksi antara prekursor dengan alginat yang kurang efektif dan laju nukleasi yang tidak seragam, sehingga menyebabkan polidispersitas ukuran makin besar. Dapat diduga bahwa sebagian besar Au(III) masih belum tereduksi dan ukuran partikel sebesar 81,95 nm (Lampiran 1) menunjukkan ion-ion Au(III) yang terselimuti oleh molekul alginat. Hal ini didukung oleh absorbansi yang rendah seperti terlihat pada Gambar 4.6 B, yang menunjukkan bahwa nanopartikel yang terbentuk masih sedikit dan sebagian besar masih dalam bentuk prekursor ion logam. Ukuran partikel sebesar 504,5 nm (Lampiran 1) dimungkinkan merupakan molekul alginat yang belum terputus ikatannya. Dengan meningkatnya konsentrasi AuCl_4^- laju nukleasi relatif makin cepat dan makin seragam sehingga polidispersitas menurun (yang ditandai dengan meningkatnya % volume). Pada kondisi ini perbandingan antara konsentrasi prekursor logam dan alginat sebagai penstabil cukup optimum sehingga memungkinkan alginat untuk dapat menyelimuti permukaan nanopartikel Au dengan efektif. Dengan demikian laju pertumbuhan dapat dihambat sehingga tidak terjadi aglomerasi dan ukuran partikel menjadi relatif kecil.

Hasil pengujian ukuran partikel juga menunjukkan bahwa untuk konsentrasi AuCl_4^- 0,30 mM ukurannya hampir tidak berbeda dengan ukuran partikel pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM namun lebar puncaknya lebih besar dan tidak simetris. Hal ini menunjukkan polidispersitas ukuran yang tinggi. Demikian juga dengan ukuran partikel yang diperoleh pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,40 mM dan 0,50 mM. Hasil pengujian dengan TEM menunjukkan bahwa pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,20 mM didapatkan sebagian besar nanopartikel Au berbentuk bulat (Gambar 4.7 B), sedangkan untuk konsentrasi AuCl_4^- yang lebih tinggi (yaitu 0,50 mM) diperoleh nanopartikel Au bulat dengan diameter yang lebih besar serta bentuk nanopartikel selain bulat, misalnya prisma segitiga (Gambar 4.7 C). Selain itu agregasi antar partikel juga terlihat jelas pada konsentrasi AuCl_4^- tersebut.

Pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,50 mM, panjang gelombang puncak longitudinal adalah 614 nm. Jika dibandingkan dengan nanopartikel Au komersial berbentuk batang, maka dapat diprediksikan bahwa aspek rasio untuk nanopartikel Au berbentuk batang dalam penelitian ini cukup besar. Meskipun demikian dalam percobaan ini nanopartikel yang didapatkan memiliki polidispersitas tinggi dan bentuk yang beragam, sehingga bentuk-bentuk lain juga ikut memiliki kontribusi terhadap nilai panjang gelombang yang diperoleh.



Gambar 4.8 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,375% b/v pada berbagai konsentrasi AuCl_4^- . B. Kurva hubungan antara ukuran partikel dengan konsentrasi AuCl_4^- pada konsentrasi alginat 0,25% b/v (\blacktriangle) dan 0,375% b/v (\bullet)

Pengaruh rasio polimer/ion logam terhadap ukuran, distribusi ukuran dan bentuk nanopartikel telah banyak dilaporkan sebelumnya. Carutenuto dan Nicolais (2004) melaporkan adanya peningkatan ukuran nanopartikel Au dengan menurunnya rasio PVP/ AuCl_4^- sedangkan Hoppe *et.al.* (2006) melaporkan bahwa pada rasio PVP/ AuCl_4^- yang makin kecil, bukan hanya ukuran yang meningkat tapi juga polidispersitasnya serta probabilitas dihasilkannya bentuk-bentuk nanopartikel selain bulat. Hasil penelitian tersebut sesuai dengan yang diperoleh dalam penelitian ini, yaitu bahwa dengan meningkatnya konsentrasi AuCl_4^- maka rasio alginat/ AuCl_4^- makin kecil, yang mengakibatkan ukuran partikel yang makin besar dan cenderung menghasilkan nanopartikel dengan bentuk selain bulat.

Pada konsentrasi alginat yang lebih tinggi, yaitu 0,375 % b/v, pengaruh konsentrasi AuCl_4^- memperlihatkan pola yang mirip, yaitu dengan meningkatnya konsentrasi AuCl_4^- maka absorbansi meningkat dan puncak bergeser ke arah

panjang gelombang yang lebih besar (Gambar 4.8 A). Letak perbedaannya adalah bahwa pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,50 mM, tidak terlihat adanya puncak tambahan pada daerah sekitar 600 nm. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan nanopartikel polihedral tidak signifikan pada kondisi tersebut. Hasil tersebut juga menjelaskan bahwa konsentrasi alginat memiliki pengaruh terhadap pembentukan partikel dengan bentuk-bentuk lain selain bulat.

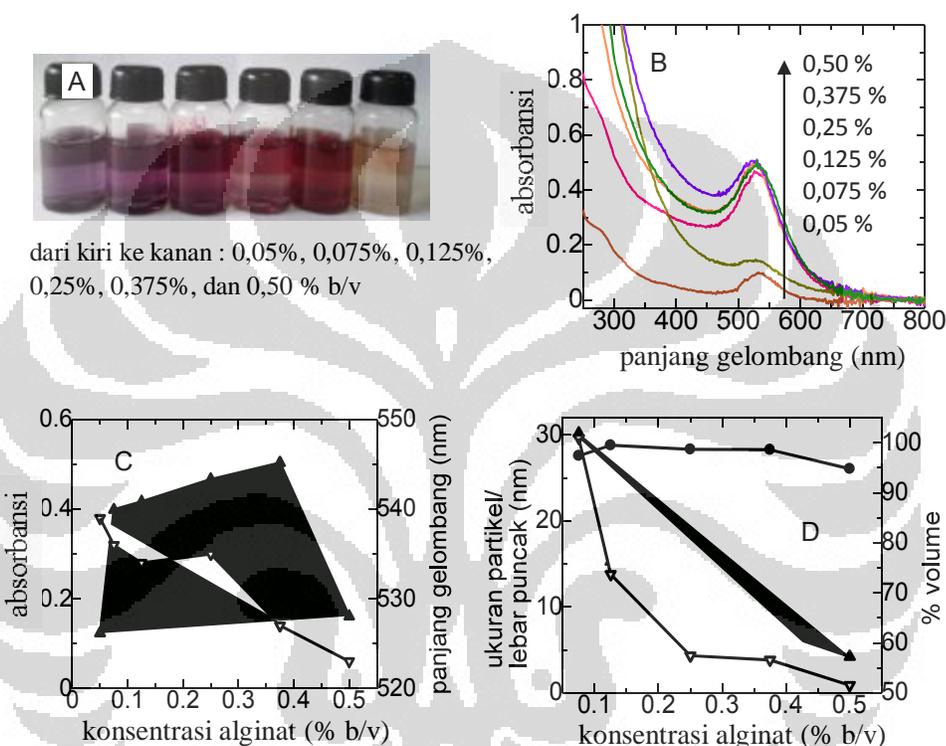
Hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan polidispersitas ukuran pada konsentrasi AuCl_4^- yang tinggi namun secara umum pembentukan nanopartikel dengan ukuran yang relatif kecil dapat terjadi pada konsentrasi AuCl_4^- awal yang kurang dari 0,20 M. Dibandingkan pada konsentrasi alginat yang lebih rendah, ukuran partikel pada konsentrasi alginat yang lebih tinggi relatif lebih kecil seperti terlihat pada Gambar 4.8 B. Pengaruh konsentrasi alginat terhadap ukuran dan distribusi ukuran partikel secara lebih detail akan dijelaskan dalam sub bab yang berikutnya.

4.2.2 Pengaruh konsentrasi alginat

Karena alginat berperan sebagai pereduksi dan penstabil maka konsentrasi alginat sangat berkaitan dengan kedua peran tersebut. Meningkatnya konsentrasi alginat dari 0,05 % b/v sampai 0,50 % b/v pada konsentrasi Au(III) yang konstan menghasilkan karakteristik nanopartikel Au yang berbeda, yang disebabkan oleh kemampuan reduksi dan stabilisasi alginat yang berbeda pada konsentrasi yang berbeda. Semakin besar konsentrasi alginat, maka semakin banyak gugus fungsi yang tersedia untuk mereduksi Au(III), sehingga nukleasi semakin intensif. Dilihat dari kemampuan stabilisasi, makin besar konsentrasi alginat, efek sterik makin besar, sehingga makin efektif dalam menghambat aglomerasi nanopartikel Au.

Pada konsentrasi alginat sebesar 0,05 % b/v, setelah reaksi berlangsung warna larutan tidak berubah, namun perlahan berubah menjadi warna ungu sejalan dengan makin lamanya waktu, seperti yang terlihat dalam Gambar 4.9 A. Hal ini mengindikasikan bahwa kemampuan reduksi alginat pada konsentrasi tersebut cukup rendah. Dengan meningkatnya konsentrasi alginat menjadi 0,15%, proses nukleasi dalam pembentukan nanopartikel Au semakin intensif. Namun

konsentrasi sebesar 0,075 % b/v masih relatif kecil untuk menstabilkan nanopartikel yang terbentuk, sehingga aglomerasi tidak dapat dihindari. Hal ini diperlihatkan oleh koloid nanopartikel Au yang berwarna ungu dengan panjang gelombang puncak SPR yang cukup besar, yang menunjukkan adanya ukuran partikel yang besar (Gambar 4.9 B dan C).



Gambar 4.9 A. Koloid nanologam Au yang direduksi oleh berbagai konsentrasi alginat. B. Spektra SPR untuk nanologam Au yang direduksi oleh berbagai konsentrasi alginat. C. Kurva hubungan antara absorbansi (▲) dan panjang gelombang (▼) dengan konsentrasi alginat pada konsentrasi. D. Kurva hubungan antara ukuran partikel (▲), lebar puncak (▼), dan % volume (●) dengan konsentrasi alginat pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM. Untuk konsentrasi alginat 0,05 % b/v, $d = 221$ nm (tidak diperlihatkan dalam kurva)

Pada konsentrasi alginat sebesar 0,125 % b/v hingga 0,375 % b/v, larutan berwarna merah yang menunjukkan bahwa kemampuan reduksi alginat pada konsentrasi tersebut cukup optimal dalam pembentukan nanopartikel Au. Efek stabilisasi pada konsentrasi tersebut juga cukup besar, sehingga agregasi dapat dicegah dan ukuran partikel tidak membesar. Hal ini ditunjukkan oleh pergeseran

panjang gelombang puncak SPR ke arah panjang gelombang yang lebih pendek. Hasil yang diperoleh tersebut sejalan dengan hasil yang didapatkan dalam sintesis nanopartikel Au dengan teknik irradiasi gamma menggunakan alginat sebagai penstabil, yaitu bahwa pada konsentrasi alginat sebesar 0,25% b/v, ukuran partikel yang diperoleh lebih besar dibandingkan dengan pada konsentrasi alginat sebesar 0,50% b/v (Anh *et.al.*, 2010).

Stabilisasi elektrosterik dapat dimungkinkan pada konsentrasi alginat yang tinggi, yang disebabkan oleh penataan yang rapat di sekeliling nanopartikel Au yang terbentuk. Namun konsentrasi alginat yang terlalu tinggi juga memungkinkan terjadinya penurunan absorbansi sebagaimana terlihat dari Gambar 4.9 C. Selain itu, spektra tidak membentuk puncak yang tajam namun hanya berbentuk shoulder (Gambar 4.9 B). Karena absorbansi dapat berkaitan dengan konsentrasi, dapat diperkirakan bahwa dengan konsentrasi alginat yang terlalu tinggi, kemampuan reduksi menurun karena interaksi antara gugus fungsi pereduksi dengan Au(III) menjadi kurang efektif karena viskositas larutan alginat yang relatif cukup besar. Namun melimpahnya gugus karboksilat dan hidroksil yang diperkirakan dapat mereduksi Au(III) menjadikan kemungkinan tersebut cukup kecil. Penjelasan lainnya adalah menurunnya intensitas puncak SPR disebabkan oleh interaksi antara alginat dengan nanopartikel Au yang makin besar mengakibatkan absorbansi alginat menjadi lebih dominan dibandingkan dengan interaksi osilasi plasmon permukaan.

Jika dilihat dari ukuran dan distribusi ukuran partikel (Gambar 4.9 D) terlihat bahwa nanopartikel Au pada konsentrasi alginat sebesar 0,50% b/v memiliki ukuran yang cukup kecil (4,238 nm) dengan % volume yang cukup tinggi (94,8 %). Distribusi ukuran partikel yang cukup homogen tersebut menunjukkan bahwa sebagian besar struktur tersusun oleh nanopartikel Au yang terlapisi alginat dengan cukup baik dan dengan ketebalan alginat yang cukup tinggi. Dengan kata lain alginat bebas relatif tidak begitu dominan sehingga % volume yang terbaca cukup kecil. Ketebalan alginat tersebut dapat diperkirakan berdasarkan kemampuan stabilisasinya yang cukup tinggi sehingga menghasilkan ukuran partikel yang kecil. Data ini mendukung penjelasan sebelumnya tentang interaksi antara alginat dan nanopartikel Au yang dominan. Dengan demikian

bergesernya puncak ke arah panjang gelombang yang lebih kecil dapat diakibatkan oleh dua hal yaitu penurunan ukuran nanopartikel Au dan interaksi antara alginat dan nanopartikel Au.

Pada sintesis nanopartikel Au dengan teknik irradiasi gamma menggunakan alginat sebagai penstabil, pada konsentrasi alginat yang tinggi yaitu sebesar 1,0 % b/v, diperoleh ukuran partikel yang sama kecilnya dengan jika digunakan konsentrasi sebesar 0,5 % b/v (Anh *et.al.*, 2010). Namun tidak dijelaskan tentang kuantitas maupun gambar TEM dari nanopartikel tersebut. Dalam penelitian ini, konsentrasi alginat sebesar 0,50 % b/v menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil namun dengan puncak spektra UV-Vis yang lebih menurun absorbansinya. Perbedaan hasil ini dapat disebabkan oleh peran alginat yang berbeda, yaitu bahwa pada sintesis secara irradiasi gamma, alginat hanya berperan sebagai penstabil, sedangkan pada penelitian ini alginat berperan tidak hanya sebagai penstabil namun juga pereduksi. Jika alginat hanya berperan sebagai penstabil, maka laju nukleasi tidak bergantung pada konsentrasi alginat. Dengan meningkatnya konsentrasi alginat, dapat diperkirakan jumlah gugus pereduksi juga makin banyak sehingga laju reaksi reduksi Au(III) makin besar. Hal ini berakibat pada laju nukleasi yang makin besar sehingga ukuran partikel yang diperoleh makin kecil. Namun pada di sisi lain, karena banyaknya jumlah partikel yang terbentuk, jarak antara partikel satu dengan yang lain makin kecil, sehingga memungkinkan untuk terjadinya interaksi, membentuk partikel dengan ukuran yang lebih besar. Hal ini diperlihatkan oleh hasil pengujian ukuran partikel dengan PSA yang sebenarnya menunjukkan kurva bimodal, yaitu dengan ukuran partikel 4,238 nm dan 24,71 nm (Lampiran 2).

4.2.3 Rasio konsentrasi alginat/AuCl₄⁻

Berdasarkan hasil yang diperoleh dalam pengujian variasi konsentrasi AuCl₄⁻ (pada konsentrasi alginat yang konstan) dan konsentrasi alginat (pada konsentrasi AuCl₄⁻ yang konstan), dapat dibuat kesimpulan tentang pengaruh rasio alginat/AuCl₄⁻ secara umum terhadap karakteristik nanopartikel Au yang diperoleh. Karakteristik tersebut meliputi warna koloid, absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR, ukuran partikel dan distribusinya, serta bentuk partikel.

Pengaruh rasio alginat/ AuCl_4^- terhadap karakteristik nanopartikel Au tersebut disusun dalam bentuk tabel seperti yang terlihat dalam Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Karakteristik optis (warna dan panjang gelombang SPR) dan morfologi nanopartikel Au (ukuran dan bentuk partikel) yang disintesis oleh alginat pada berbagai rasio $[\text{alginat}]/[\text{AuCl}_4^-]$

[alginat] (% b/v)	$[\text{AuCl}_4^-]$ (mM)	Rasio $[\text{alginat}]/$ $[\text{AuCl}_4^-]$ (% b/v : mM)	Warna	Ukuran partikel (nm)	Bentuk partikel
0,05	0,50	0,8 : 8	Ungu tipis, tidak stabil	73,41 403,4	campuran
0,075	0,50	1,2 : 8	Ungu gelap, tidak stabil	70,88	campuran
0,05	0,20	2 : 8	Ungu, tidak stabil	76,54	campuran
0,075	0,20	3 : 8	Ungu, tidak stabil	60,45	bulat → kubus
0,25	0,50	4 : 8	Ungu	20,00	bulat, segitiga
0,125	0,20	5 : 8	Ungu	14,06	bulat
0,25	0,40				
0,25	0,30	6,7 : 8	Ungu	10,97	bulat
0,25	0,20	10 : 8	Merah	8,094	bulat
0,375	0,20	15 : 8	Merah	7,707	Bulat
0,50	0,20	20 : 8	Merah tipis	8,475	Bulat
0,25	0,10				

*seluruh pengujian ukuran partikel dilakukan dengan PSA

Nilai absorbansi tidak dibandingkan di sini karena berkaitan dengan kuantitas nanopartikel yang dihasilkan, dan hal tersebut bergantung pada konsentrasi awal pereaksi yang terlibat. Karena adanya perbedaan konsentrasi

awal prekursor logam maupun alginat, maka perbandingan nilai absorbansi menjadi tidak relevan. Namun demikian pola absorbansi telah dipelajari pada bagian 4.2.1 dan 4.2.2. Semua pengujian dilakukan pada rentang pH yang sama yaitu sekitar 4,5.

Tabel 4.3 menunjukkan bahwa meskipun dipreparasi dengan konsentrasi pereaksi yang tidak sama, namun karakteristik nanopartikel Au menunjukkan pola yang sama jika rasio konsentrasi alginat/ AuCl_4^- adalah sama. Sebagaimana telah dibahas dalam sub-bab sebelumnya, dengan makin tingginya rasio tersebut, maka kemampuan alginat sebagai penstabil makin besar, sehingga ukuran partikel yang dihasilkan cenderung makin kecil, panjang gelombang bergeser ke arah kiri (koloid berwarna merah), dan probabilitas terbentuknya partikel anisotropik semakin rendah. Namun dengan meningkatnya rasio menjadi 20 : 8, pola tersebut berubah karena peran alginat sebagai pereduksi juga semakin besar sehingga densitas inti yang dihasilkan semakin besar, yang pada akhirnya berakibat pada kecenderungan pembentukan agregat yang makin besar.

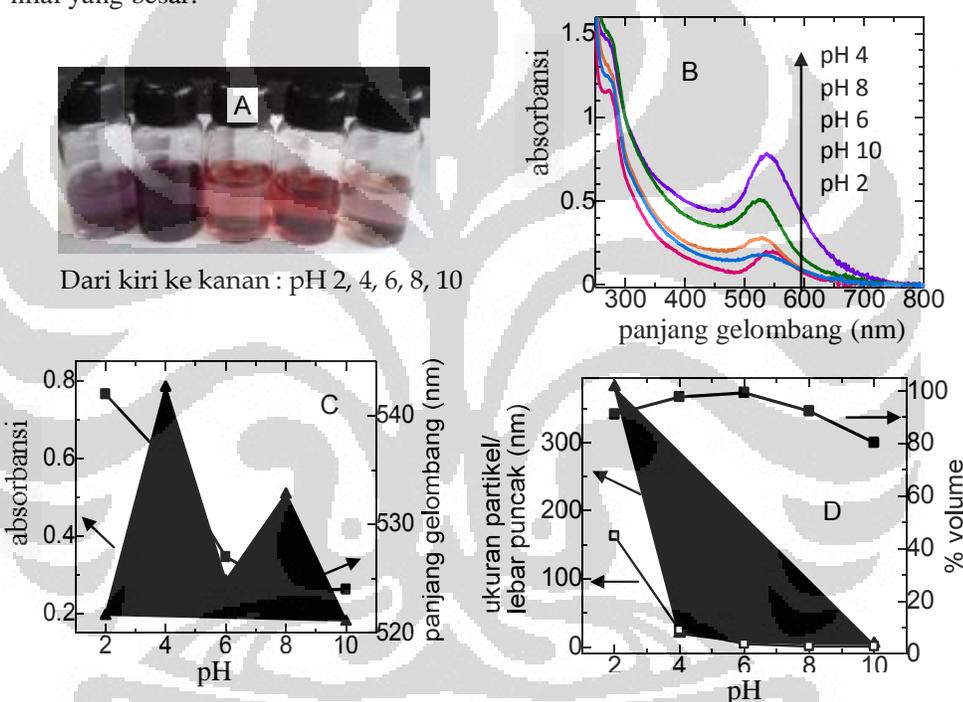
4.2.4 Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap pembentukan nanopartikel Au oleh alginat dipelajari pada rentang pH dari 2 sampai 10. Konsentrasi AuCl_4^- dan alginat yang digunakan, berturut-turut adalah 0,20 mM dan 0,25 % b/v (rasio alginat/ AuCl_4^- = 10 : 8), yaitu pada kondisi nanopartikel Au yang dihasilkan berukuran relatif kecil, distribusi ukuran relatif sempit, dan dengan bentuk partikel yang bulat. Hasil pengamatan visual diperlihatkan oleh Gambar 4.10 A sedangkan hasil pengujian secara spektrofotometri ditunjukkan oleh Gambar 4.10 B. Pola perubahan absorbansi maupun pergeseran panjang gelombang diperlihatkan oleh Gambar 4.10 C.

Pada pH yang asam yaitu pH 2, setelah proses reaksi dalam gelombang mikro berlangsung selama 3 menit, larutan tetap bening dan tidak terbentuk puncak SPR pada panjang gelombang sekitar 530 nm, yang menunjukkan bahwa nanopartikel Au tidak terbentuk secara signifikan. Namun reaksi tetap berjalan dengan lambat pada temperatur ruang dan pada keadaan setimbang, warna larutan berubah menjadi ungu, dan puncak SPR terbentuk pada panjang gelombang yang

relatif besar, yaitu 542 nm. Warna ungu dan pergeseran *red-shift* dari koloid tersebut menunjukkan kemungkinan terjadinya aglomerasi.

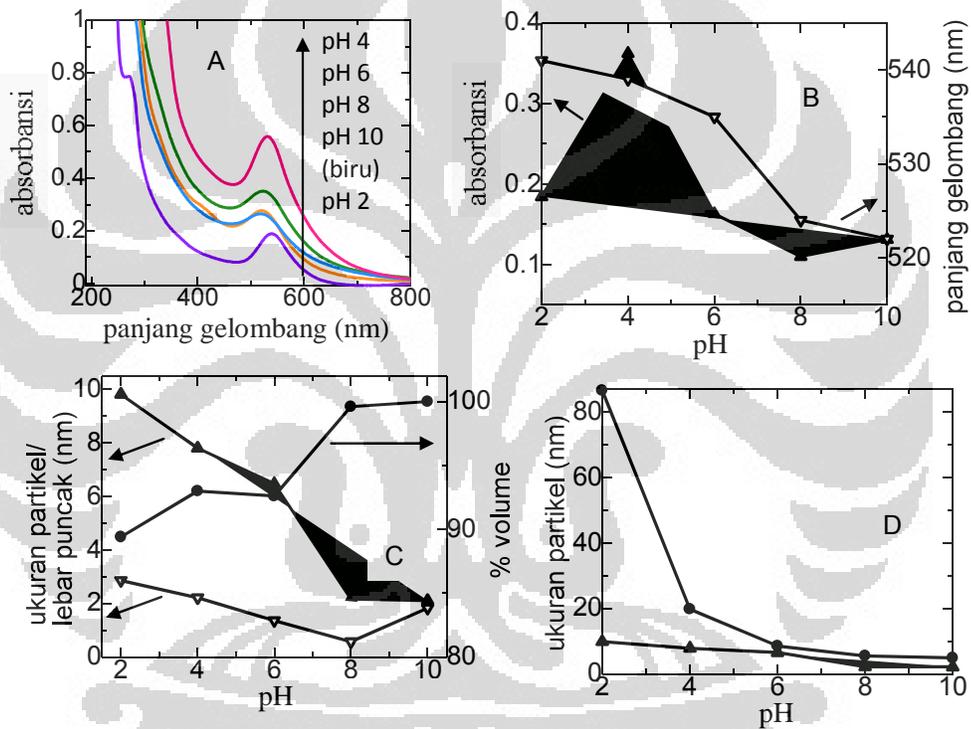
Pada pH 4, pembentukan nanopartikel berjalan dengan cukup cepat sehingga jumlah nanopartikel yang dihasilkan cukup banyak seperti yang terlihat dari tingginya absorbansi. Namun stabilisasi nanopartikel tersebut belum sepenuhnya efektif sehingga ukuran partikel yang diperoleh diduga relatif lebih besar dibandingkan dengan pada pH yang lebih basa. Hal ini ditunjukkan oleh perubahan warna koloid menjadi ungu dan pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang besar.



Gambar 4.10 A. Kenampakan visual nanopartikel Au yang direduksi oleh alginat pada berbagai variasi pH awal pada konsentrasi alginat 0,25% b/v. B. Spektra SPR untuk nanologam Au pada berbagai variasi pH. C. Kurva hubungan antara absorbansi dan panjang gelombang dengan pH pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,25 % b/v. D. Kurva hubungan antara ukuran partikel (\blacktriangle), % volume dan lebar puncak dengan pH pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,25 % b/v.

Dengan makin berkurangnya keasaman, yaitu dengan meningkatnya pH menjadi 6, terjadi perubahan karakteristik nanopartikel Au secara signifikan. Warna koloid pada pH tersebut pink muda dan puncak SPR yang diperoleh

memiliki panjang gelombang serta absorbansi yang lebih kecil. Pada pH 6 dan 8, meskipun laju pembentukan nanopartikel relatif lebih lambat, namun ukuran partikel yang didapatkan cukup kecil, yang mengindikasikan lebih efektifnya proses stabilisasi nanopartikel. Pada pH 10, laju pembentukan nanopartikel jauh lebih lambat daripada laju pada pH 6 dan 8 sehingga dibutuhkan waktu yang lebih lama sampai terbentuknya warna merah yang karakteristik. Nilai absorbansi pada pH tersebut juga relatif lebih rendah dibandingkan pada kondisi pH lainnya dalam waktu reaksi yang sama.



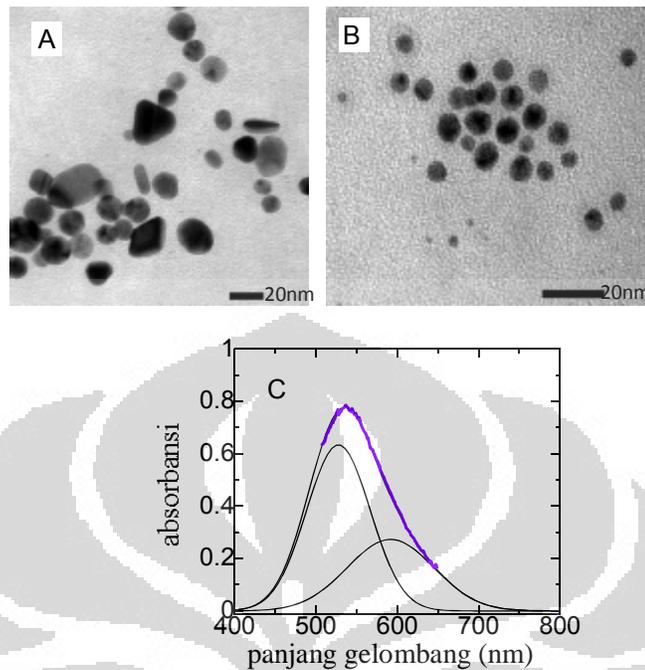
Gambar 4.11 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi pH. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan pH. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel, % volume dan lebar puncak dengan pH pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,375 % b/v. D. Kurva hubungan antara ukuran partikel pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,25 (●) dan 0,375 % b/v (▲)

Berdasarkan pengujian ukuran partikel menggunakan *Particle Size Analyzer* (Gambar 4.10 D), didapatkan bahwa dengan makin besarnya pH, maka ukuran partikel makin kecil. Hal ini sesuai dengan hasil pengamatan koloid

nanopartikel dan pengujian spektra SPR yang telah dijelaskan sebelumnya. Menurunnya ukuran partikel dengan meningkatnya pH juga diperoleh dalam sintesis nanopartikel emas menggunakan natrium sitrat (Patungwasa dan Hodak, 2008). Di sisi lain, dengan makin besarnya pH, nilai % volume yang diperoleh makin tinggi sampai batas tertentu, kemudian makin kecil, yang mengindikasikan makin rendahnya monodispersitas. Hal ini dimungkinkan karena relatif lebih lambatnya laju nukleasi pada kondisi tersebut.

Untuk konsentrasi alginat sebesar 0,375 % b/v, didapatkan pola perubahan absorbansi maupun panjang gelombang yang mirip dengan yang diperoleh pada konsentrasi alginat sebesar 0,25 % b/v, sebagaimana diperlihatkan oleh Gambar 4.11 A dan B. Pada pH 4, laju nukleasi yang cukup cepat menjadikan absorbansinya cukup tinggi dalam rentang waktu yang dipelajari. Hal ini mirip dengan kondisi yang didapatkan pada konsentrasi alginat yang lebih rendah yaitu 0,25%. Demikian juga dengan pola perubahan ukuran partikel dengan berubahnya pH (Gambar 4.11 C).

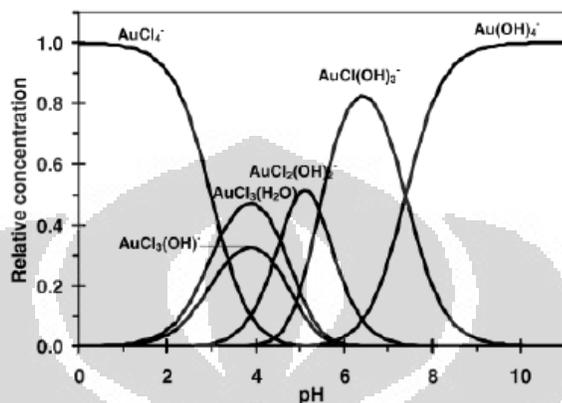
Dalam kondisi tersebut konsentrasi alginat hanya sedikit berpengaruh terhadap pola yang didapatkan pada variasi pH, namun berpengaruh cukup nyata terhadap ukuran partikel yang dihasilkan, khususnya pada $\text{pH} < 6$. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh dalam pengujian pengaruh alginat yang telah dibahas pada sub-bab sebelumnya. Namun pada kondisi $\text{pH} \geq 6$, perbedaan konsentrasi alginat antara 0,25 dan 0,375 % b/v tidak menghasilkan perbedaan ukuran partikel yang cukup signifikan (Gambar 4.11 D). Jika konsentrasi alginat tersebut diturunkan sampai nilai yang cukup kecil, yaitu sebesar 0,075 % b/v, nanopartikel Au yang disintesis pada pH 10 memiliki ukuran yang cukup besar, yaitu 40,81 nm (Lampiran 3). Hal ini menjelaskan bahwa kontribusi alginat maupun pH dalam menghambat agregasi nanopartikel Au cukup besar, sehingga ukuran partikel yang diinginkan dapat diperoleh dengan mengatur kedua variabel tersebut. Pada sub-bab selanjutnya akan dijelaskan pengaruh kedua faktor tersebut yaitu konsentrasi polimer (berperan terhadap stabilisasi sterik) dan pH / muatan (berperan terhadap stabilisasi elektrostatis) terhadap kestabilan nanopartikel Au, dilihat dari segi teoritis.



Gambar 4.12 Hasil pengujian dengan TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada pH 4 (A) dan pH 10 (B). Hasil analisis Gaussian fitting untuk spektra SPR nanopartikel Au yang disintesis pada pH 4 (C)

Hasil yang diperoleh mengindikasikan bahwa laju nukleasi maupun pertumbuhan sangat bergantung pada tingkat keasaman. Nilai pKa gugus asam manuronat dan guluronat berturut-turut adalah 3,38 dan 3,65 (Rehm, 2009). Pada kondisi asam, yaitu $\text{pH} < 3,38$, protonasi berjalan dengan efektif dan ikatan hidrogen antar molekul alginat makin banyak terbentuk. Ikatan hidrogen tersebut menyebabkan antar molekul alginat makin berdekatan dan makin banyak gugus fungsi pereduksi yang berinteraksi dengan Au(III) yang terjebak dalam celah antar molekul alginat. Oleh karena itu reaksi reduksi berjalan dengan cukup cepat. Namun stabilisasi sterik tidak mencukupi untuk mencegah pertumbuhan nanopartikel yang terbentuk sehingga ukuran partikel yang dihasilkan cukup besar. Dengan meningkatnya pH menjadi lebih besar dari 3,38 jumlah H^+ makin berkurang, sehingga makin banyak gugus karboksilat yang berubah menjadi bentuk anionik ($-\text{COO}^-$). Bentuk anionik tersebut dapat berinteraksi dengan Au(III) membentuk suatu kompleks. Interaksi tersebut dapat membentuk suatu lapisan muatan negatif pada permukaan nanopartikel Au yang dihasilkan dalam

proses reduksi. Dengan semakin banyak gugus karboksil anionik, maka muatan negatif yang dimiliki tersebut dapat mendorong kestabilan elektrostatik dari nanopartikel yang terbentuk.



Gambar 4.13 Kurva kesetimbangan spesi Au dari HAuCl_4 pada berbagai pH (Patungwasa dan Hodak, 2008)

Hasil karakterisasi dengan TEM menunjukkan bahwa pada pH 4, sebagian nanopartikel Au memiliki bentuk selain bulat, yaitu batang, prisma segitiga, dan bentuk tiga dimensi dengan penampang seperti jajaran genjang (Gambar 4.12 A). Hal ini mengindikasikan bahwa kuantitas interaksi antara molekul alginat, khususnya ikatan hidrogen serta tolakan elektrostatik, sangat berpengaruh terhadap proses pertumbuhan nanopartikel ke arah tertentu. Rendahnya tolakan elektrostatik pada kondisi pH yang mendekati pKa menjadikan nanopartikel relatif lebih mudah berinteraksi dengan nanopartikel tetangganya membentuk agregat. Bidang/sisi tertentu dalam agregat yang terbentuk berperan menjadi tempat/sisi aktif untuk tumbuhnya partikel baru, dan karena tidak seragamnya kereaktifan setiap sisi, maka pertumbuhan hanya akan terjadi dalam arah tertentu, dan partikel yang diperoleh tidak akan memiliki bentuk bulat. Berbeda halnya dengan nanopartikel Au yang disintesis pada pH 10, yang sebagian berbentuk bulat, karena stabilisasi elektrostatik yang berjalan dengan efektif (Gambar 4.10 B). Bentuk partikel yang beragam tersebut dapat diprediksikan oleh spektra SPR, sebagaimana yang juga didapatkan pada konsentrasi AuCl_4^- yang tinggi (Gambar 4.4 B). Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis pada pH 4 diperlihatkan lebih jelas dalam Gambar 4.10 C, yang menunjukkan adanya dua

buah kurva yang saling tumpang-tindih, yaitu dengan puncak pada panjang gelombang 530 nm dan 582,5 nm.

Dengan meningkatnya pH maka jumlah ion hidroksida juga meningkat dan hal ini memungkinkan terjadinya kompetisi antara alginat dan ion hidroksida untuk berinteraksi dengan Au(III). Kurva pada Gambar 4.11 menjelaskan tentang kesetimbangan AuCl_4^- pada berbagai pH. Kurva tersebut memperlihatkan bahwa pada pH di atas 9 fraksi $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ lebih dominan dibandingkan dengan fraksi anion yang mengandung Cl. Spesi hidroksida dari Au tersebut menghalangi interaksi antara prekursor Au dengan alginat, yang menyebabkan lambatnya laju nukleasi.



Gambar 4.14 Au-NP/alginat yang disintesis pada kondisi : A : AuCl_4^- 0,20 mM, alginat 0,375 % b/v dan pH 9, 10, 11, 12 (dari kiri ke kanan), B : AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,375 % b/v dan pH 9, 10, 11, 12 (dari kiri ke kanan)

Spesi AuCl_4^- pada berbagai pH juga dipelajari oleh Wang *et.al.* (2009). Menurut penelitian tersebut, AuCl_4^- berada dalam bentuk $\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}$, dengan nilai $x = 0 - 4$, bergantung pada pH (Tabel 4.3). Penelitian tersebut menjelaskan bahwa spesi AuCl_4^- berubah dengan berubahnya pH. Karena spesi yang berbeda memiliki reaktivitas yang berbeda dalam proses nukleasi maupun pertumbuhan nanopartikel maka pH dapat mempengaruhi laju kedua proses tersebut.

Seperti halnya pada pH 10, pada pH 11 dan 12, konsentrasi relatif $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ juga dominan sehingga pengaruhnya terhadap karakteristik nanopartikel yang dihasilkan sama dengan pada pH 10. Perbedaannya terletak pada laju reaksinya yang lebih besar untuk pH 11 dan 12 jika dibandingkan dengan pada pH 10, sehingga segera setelah diatur pH, warna larutan prekursor menjadi coklat tipis keruh dan setelah proses irradiasi selama 2 menit, warnanya langsung menjadi merah terang (Gambar 4.12). Pada konsentrasi AuCl_4^- yang lebih tinggi (0,30 dan 0,40 mM), pengaruh pH juga terlihat jelas terhadap karakteristik spektra

SPR (Gambar 4.12 kanan). Pengaruh pH tersebut memiliki pola yang sama sebagaimana pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM.

Tabel 4.4 Spesiasi AuCl_4^- dalam larutan air pada berbagai pH (Wang *et.al.*, 2009)

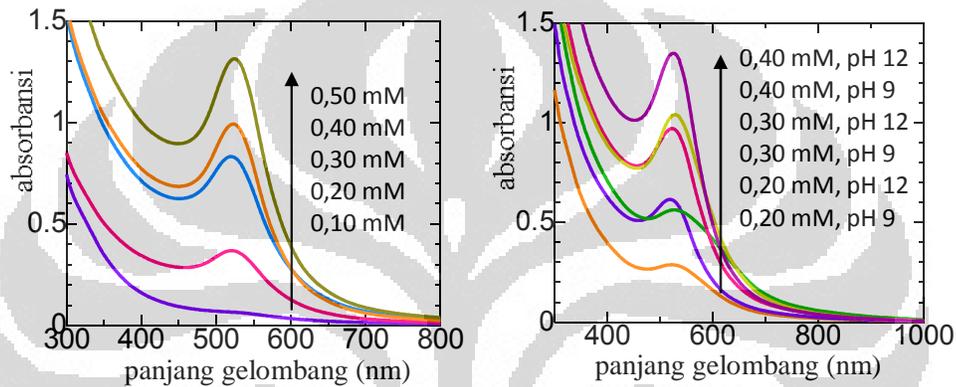
pH	$[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ (x = 0–4)					average formula
	x = 0	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	
2.91	– ^a	–	+ ^b	+	+	$[\text{AuCl}_{2.91}(\text{OH})_{1.09}]^-$
3.39	–	–	+	+	+	$[\text{AuCl}_{2.56}(\text{OH})_{1.44}]^-$
4.01	–	–	+	+	+	$[\text{AuCl}_{2.46}(\text{OH})_{1.54}]^-$
5.01	–	–	+	+	–	$[\text{AuCl}_{2.43}(\text{OH})_{1.57}]^-$
6.16	+	+	+	–	–	$[\text{AuCl}_{1.09}(\text{OH})_{2.91}]^-$
7.52	+	+	–	–	–	$[\text{AuCl}_{0.83}(\text{OH})_{3.17}]^-$
8.01	+	+	–	–	–	$[\text{AuCl}_{0.67}(\text{OH})_{3.33}]^-$
10.35	+	+	–	–	–	$[\text{AuCl}_{0.10}(\text{OH})_{3.90}]^-$

^a Absence. ^b Presence.

Untuk melihat seberapa besar kenaikan ukuran partikel pada pH 6 dan pH 12 dengan meningkatnya konsentrasi prekursor Au, maka dilakukan sintesis pada pH tersebut dengan konsentrasi prekursor Au 0,10 – 0,50 mM. Sebagaimana dijelaskan sebelumnya, laju reaksi pada pH 6 relatif lambat, sehingga pada konsentrasi AuCl_4^- yang cukup kecil yaitu 0,10 mM, tidak terlihat adanya puncak SPR yang karakteristik pada panjang gelombang sekitar 500 nm (Gambar 4.13 kiri). Pola kenaikan absorbansi tersebut sesuai dengan pola yang didapat pada pH yang lebih rendah. Pergeseran panjang gelombang juga terjadi meskipun relatif kecil, hal ini menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi AuCl_4^- memiliki pengaruh yang relatif kecil terhadap ukuran partikel. Pada pH yang lebih tinggi, yaitu pH 9 dan 12, pergeseran panjang gelombang makin kecil sehingga rentang konsentrasi AuCl_4^- 0,20 – 0,50 mM tidak menghasilkan perbedaan ukuran partikel yang cukup signifikan.

Menurut Yang *et. al.* (2007), pH dapat berpengaruh terhadap efektivitas sintesis nanopartikel Au dengan natrium sitrat. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa meningkatnya pH mengakibatkan pembentukan kompleks antara prekursor Au dengan natrium sitrat berjalan dengan efektif, sehingga pembentukan nanopartikel Au juga dapat berjalan dengan signifikan. Pembentukan senyawa kompleks ini dapat dilihat dari perubahan intensitas atau

pergeseran panjang gelombang puncak spektra UV pada daerah sekitar 250 – 300 nm yang diakibatkan oleh transfer muatan dari ligan ke logam (*ligand to metal charge transfer*, LMCT). Dalam penelitian yang dilakukan, puncak LMCT telah menghilang sempurna, menandakan bahwa pembentukan kompleks berjalan dengan efektif. Hal ini sesuai dengan penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya tentang sintesis nanopartikel Au secara fotoaktivasi menggunakan alginat sebagai penstabil (Pal *et al.*, 2005).



Gambar 4.15 Kiri : Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi konsentrasi AuCl_4^- pada konsentrasi alginat 0,375% b/v dan pH 6. Kanan : Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20-0,40 mM dan pH 9 dan 12

4.2.5 Pengaruh daya irradiasi

Daya irradiasi gelombang mikro memiliki pengaruh yang signifikan terhadap karakteristik nanopartikel yang dihasilkan. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan persamaan 4.3 (Jiang *et al.*, 2006).

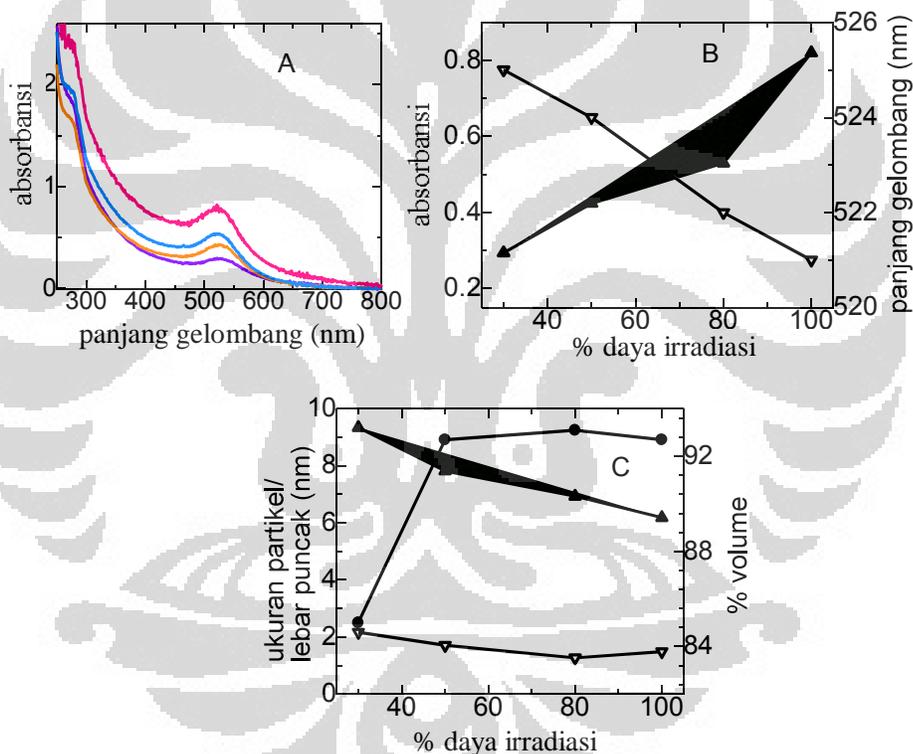
$$P_{diss} = \iiint_{material} \omega \varepsilon'' |E|^2 dV \dots\dots\dots 4.3$$

ω adalah frekuensi medan listrik, E adalah amplitudo medan listrik, ε'' adalah faktor *dielectric loss* dari material, dan V adalah volume material yang dipanaskan.

Berdasarkan persamaan 4.3, pemanasan material dengan bantuan gelombang mikro bergantung pada tiga parameter, yaitu ε'' , frekuensi dan amplitudo medan listrik. Frekuensi alat gelombang mikro umumnya konstan yaitu 2,45 GHz sedangkan intensitas (amplitudo kuadrat) atau daya dapat diatur oleh

pengguna. Persamaan 4.3 menjelaskan bahwa dengan meningkatnya daya, maka energi yang ditransfer ke material juga makin besar. Kenaikan energi yang ditransfer tersebut dapat dilihat dari kenaikan temperatur larutan.

Jika dikaitkan dengan pembentukan nanopartikel logam, daya iradiasi dapat mempengaruhi karakteristik nanopartikel yang dihasilkan karena dengan meningkatnya daya maka temperatur juga meningkat sehingga laju nukleasi menjadi makin cepat. Sebagaimana telah dipahami sebelumnya, laju nukleasi berpengaruh terhadap ukuran dan bentuk partikel, serta terhadap distribusi ukuran partikel. Hubungan antara laju nukleasi dengan temperatur dinyatakan dalam persamaan 4.4.



Gambar 4.16 A. Spektra SPR untuk nanologam Au pada berbagai variasi daya iradiasi (30%, 50%, 80% dan 100% dari daya total, dari bawah ke atas). B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (▽) dan absorbansi (▲) dengan daya iradiasi. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (▲), lebar puncak (▽), dan % volume (●) dengan daya iradiasi pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM dan alginat 0,375 % b/v

$$R_N = \{C_o kT / (3\pi\lambda^3\eta)\} \exp(-\Delta G^*/kT) \dots\dots\dots 4.4$$

R_N = laju nukleasi, C_o = jumlah pusat nukleasi (dalam nukleasi homogen nilainya sama dengan konsentrasi awal), k = konstanta Boltzman, T = temperatur, λ = diameter spesi yang mengalami pertumbuhan, η = viskositas, dan ΔG^* = energi bebas Gibbs kritis. Karena nilai C_o adalah konstan untuk prekursor Au yang digunakan dalam pengujian, dan nilai k , π , λ , η adalah konstan, maka berdasarkan persamaan 4.4, dengan meningkatnya temperatur, laju nukleasi menjadi makin meningkat. Pengaruh daya iradiasi terhadap karakteristik optis maupun ukuran dan distribusi ukuran nanopartikel Au diperlihatkan dalam Gambar 4.14.

Berdasarkan percobaan yang dilakukan, dengan meningkatnya daya iradiasi dari 30% menjadi 100% dari daya total sebesar 800 W, maka laju pembentukan warna merah yang merupakan karakteristik nanopartikel emas makin cepat. Hal ini dapat dilihat dari perubahan warna koloid menjadi merah yang telah terlihat bahkan dalam waktu iradiasi selama 1 menit untuk daya iradiasi sebesar 100% dari daya total.

Koloid nanopartikel emas yang diperoleh pada beberapa variasi daya tersebut dikarakterisasi dengan spektrofotometri UV-Vis dan spektra yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.14 A. Spektra dalam Gambar 4.14 A diolah menjadi kurva hubungan antara absorbansi dan panjang gelombang dengan daya iradiasi, yang diperlihatkan oleh Gambar 4.14 B. Meningkatnya absorbansi menunjukkan bahwa dengan makin besarnya daya iradiasi semakin banyak inti nanopartikel yang terbentuk.

Berdasarkan Gambar 4.14 B terlihat bahwa dengan makin besarnya daya iradiasi maka spektra SPR yang didapatkan mengalami pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih kecil, yang mengindikasikan terbentuknya ukuran partikel yang lebih kecil. Hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan kesesuaian dengan prediksi tersebut, sebagaimana terlihat dalam kurva pada Gambar 4.14 C. Ukuran nanopartikel Au berubah dari sekitar 9 nm menjadi sekitar 6 nm dengan meningkatnya daya iradiasi dari 30% menjadi 100%. Perubahan ukuran juga diperlihatkan oleh partikel yang memiliki ukuran lebih dari 300 nm (Lampiran 6) yang diduga merupakan molekul alginat. Dengan makin besarnya daya iradiasi, ukuran tersebut makin kecil dikarenakan semakin

banyaknya ikatan antar monomer yang terputus. Terputusnya ikatan tersebut menghasilkan molekul alginat berukuran lebih kecil, yang memiliki mobilitas lebih tinggi, sehingga dengan meningkatnya temperatur, interaksi antara alginat dan prekursor logam menjadi lebih efektif, dan laju nukleasi menjadi lebih cepat.

Gambar 4.14 C juga memperlihatkan bahwa kenaikan daya iradiasi berpengaruh tidak hanya terhadap ukuran partikel namun juga distribusi ukuran partikel atau monodispersitas, yang ditunjukkan oleh nilai % volume. Kenaikan daya iradiasi menjadi minimal 50% dari daya total sebesar 800 W, mengakibatkan nilai % volume meningkat secara signifikan, yang menunjukkan distribusi ukuran partikel yang semakin merata atau monodispersitas yang semakin tinggi. Daya iradiasi sebesar 30% dari daya total relatif kecil dalam kasus ini sehingga mengakibatkan baik jumlah nukleasi maupun laju nukleasi relatif kecil, sehingga jumlah nanopartikel yang terbentuk maupun keseragaman ukurannya relatif rendah, sebagaimana diperlihatkan oleh absorbansi dan % volume yang rendah.

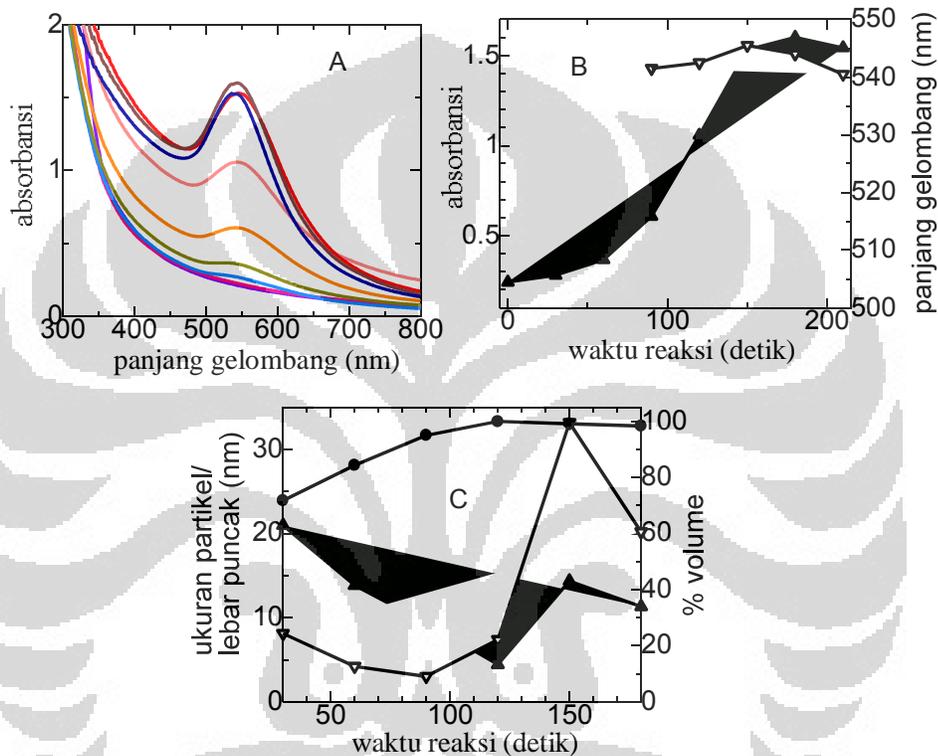
4.2.6 Pengaruh waktu iradiasi

Untuk mempelajari pengaruh waktu iradiasi terhadap proses nukleasi dan pertumbuhan partikel, maka proses sintesis dipelajari pada berbagai variasi waktu iradiasi yaitu dari 30 detik hingga 3 menit. Hasil karakterisasi dengan spektrofotometri UV-Vis diperlihatkan oleh Gambar 4.15 A. Pengolahan data lebih lanjut menghasilkan kurva hubungan antara absorbansi dan panjang gelombang dengan waktu, yang ditunjukkan oleh Gambar 4.15 B.

Dengan berjalannya waktu, absorbansi puncak makin meningkat, yang menunjukkan bahwa reduksi terus berlangsung menghasilkan nanopartikel Au dalam jumlah yang makin besar. Meskipun puncak yang diperoleh terlihat konsentris, namun panjang gelombang maksimum yang didapatkan tidak sama untuk setiap variasi waktu yang dipelajari. Dari 30 detik pertama hingga reaksi berjalan selama 120 detik terlihat bahwa panjang gelombang bergeser ke arah nilai yang lebih besar, kemudian konstan sampai 60 detik kemudian.

Karena panjang gelombang mengalami perubahan dengan berjalannya waktu maka absorbansi yang terukur, maka meskipun absorbansi berhubungan

dengan kuantitas nanopartikel Au yang dihasilkan, namun tidak dapat dihitung secara matematis dengan persamaan kinetika. Hal ini dikarenakan pergeseran panjang gelombang tersebut berkaitan dengan mekanisme nukleasi dan pertumbuhan yang berbeda, sehingga tidak memiliki ketergantungan yang linier dengan kuantitas partikel yang dihasilkan.



Gambar 4.17 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi waktu reaksi, yaitu 30, 60, 90, 120, 150, dan 180 detik, dari bawah ke atas (konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM, konsentrasi alginat 0,375 % b/v, pH 4). B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (▽) dan absorbansi (▲) dengan waktu reduksi. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (▲), lebar puncak (▽), dan % volume (●) dengan waktu pada konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM dan alginat 0,375 % b/v

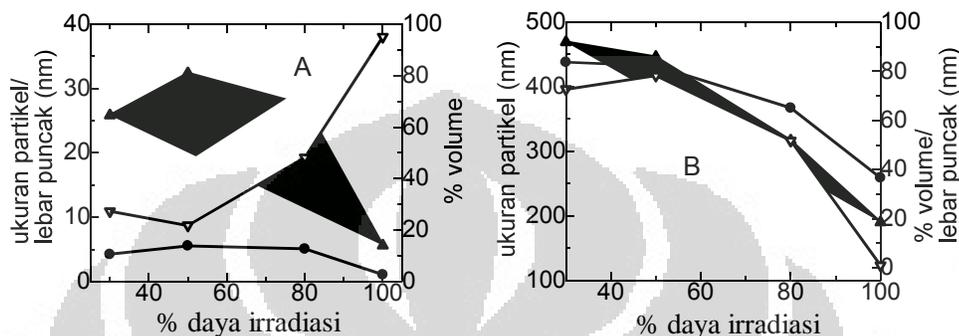
Menurut Polte *et.al.* (2010) mekanisme pembentukan nanopartikel Au dengan NaBH_4 meliputi dua tahap, yang pertama yaitu reduksi yang cepat dari prekursor Au yang diikuti dengan pembentukan partikel primer, dan yang kedua, partikel primer mengalami pertumbuhan disebabkan oleh *coalescence* yang diikuti

dengan penurunan jumlah partikel. Berdasarkan mekanisme tersebut dapat diperkirakan bahwa partikel akan mengalami peningkatan ukuran sampai nilai tertentu, bergantung pada seberapa besar intensitas *coalescence* yang terjadi.

Dalam penelitian ini, pereduksi yang digunakan adalah suatu biopolimer dengan ukuran partikel yang cukup besar, yang sekaligus berperan sebagai pemerangkap garam prekursor logam. Setelah ion prekursor logam tereduksi menjadi logam bermuatan nol, struktur biopolimer yang *bulky* tetap berada di sekeliling permukaan nanopartikel yang terbentuk. Pada saat logam masih dalam bentuk ion, atau belum tereduksi, ukuran partikel tersebut berada dalam skala angstrom, dan alginat sebagai material pemerangkap ukurannya jauh lebih dominan dibandingkan dengan ion tersebut, sehingga ukuran yang terbaca merupakan ukuran molekul alginat. Dengan berjalannya waktu, reaksi reduksi yang terjadi makin banyak dan makin banyak pula partikel primer yang terbentuk. Antar partikel primer akan terjadi *coalescence* dan ukuran partikel menjadi makin besar, diikuti dengan penataan molekul alginat di sekeliling permukaan partikel. Dengan makin bertambahnya ukuran nanopartikel Au, maka ukuran tersebut menjadi lebih dominan, sehingga yang terbaca oleh *Particle Size Analyzer* merupakan ukuran nanopartikel tersebut. Jumlah molekul alginat bebas juga makin berkurang dengan makin banyaknya reaksi reduksi yang berlangsung.

Gambar 4.15 C menunjukkan bahwa dalam waktu 30 detik pertama reaksi pembentukan nanopartikel Au belum berjalan sempurna, yang ditandai dengan rendahnya nilai % volume untuk partikel berukuran sekitar 20 nm. Hal ini menunjukkan masih melimpahnya ukuran partikel yang besar, seperti yang dapat dilihat lebih detail dalam Lampiran 5. Ukuran partikel yang relatif agak kecil dapat diduga merupakan molekul alginat dengan nanopartikel Au atau Au(III) yang terjebak dalam strukturnya. Sedangkan ukuran partikel di atas 200 nm merupakan ukuran untuk molekul alginat yang belum banyak terputus ikatannya (hal ini dapat dilihat dari pengujian ukuran partikel terhadap alginat). Dengan irradiasi lebih lanjut sampai 30 detik berikutnya, molekul alginat berukuran besar tersebut terpecah menjadi molekul yang lebih kecil dan proses reduksi dan pembentukan inti berlangsung makin efektif. Hal ini dapat dilihat dari menurunnya ukuran partikel baik untuk partikel berukuran besar maupun yang

lebih kecil, dan meningkatnya % volume untuk partikel berukuran kecil. Pengujian ukuran partikel terhadap molekul alginat yang diirradiasi dengan gelombang mikro menunjukkan bahwa setelah irradiasi ukuran partikel makin menurun (Gambar 4.16).



Gambar 4.18 Kurva hubungan antara ukuran partikel (▲), lebar puncak (●), dan % volume (▽) dengan daya irradiasi, untuk molekul alginat dengan ukuran partikel puluhan nm (A) dan ratusan nm (B)

Setelah 90 detik pertama diperoleh ukuran partikel yang relatif kecil dengan % volume yang cukup besar, yang menandakan telah terbentuknya struktur nanopartikel dengan ukuran kecil yang dilapisi alginat pada permukaannya. Penurunan ukuran partikel setelah 30 detik berikutnya juga disebabkan oleh proses yang sama seperti sebelumnya. Pada kondisi tersebut, yaitu setelah irradiasi selama 120 detik, diperoleh nanopartikel Au berukuran cukup kecil dengan monodispersitas yang tinggi, yang ditunjukkan oleh % volume sebesar 99,9 %. Pengujian waktu irradiasi ini dilakukan pada konsentrasi awal AuCl_4^- yang cukup tinggi yaitu 0,50 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,375 % b/v, sehingga rasio alginat/ AuCl_4^- relatif rendah. Dengan demikian dapat diprediksikan bahwa pada kondisi eksperimen tersebut kemungkinan terjadinya *coalescence* cukup tinggi. Selain itu reaksi berjalan pada pH 4, dan seperti telah dibahas sebelumnya, laju pertumbuhan pada pH tersebut relatif tinggi. Hal ini dapat dilihat dari peningkatan ukuran partikel yang cukup cepat selama 30 detik berikutnya. Nilai % volume yang relatif tidak berubah mengindikasikan bahwa proses pertumbuhan berjalan dengan laju yang relatif sama. Setelah 30 detik berikutnya perubahan pola terjadi. Distribusi ukuran partikel menjadi tidak homogen lagi dan terbentuk partikel berukuran besar dalam jumlah yang cukup

kecil. Partikel yang lebih kecil berukuran sekitar 11 nm, atau lebih kecil dibandingkan dengan ukuran yang didapatkan pada 30 detik sebelumnya, dan dengan % volume yang lebih rendah. Fenomena tersebut dapat dijelaskan dengan dua kemungkinan. Kemungkinan pertama adalah terjadinya pelepasan lapisan alginat dari permukaan nanopartikel Au sehingga sebagian permukaan nanopartikel tidak terlapsi oleh alginat dan dapat berinteraksi dengan partikel tetangganya. Menurunnya ukuran nanopartikel Au tidak mungkin disebabkan oleh *coalescence*, karena jika *coalescence* yang terjadi ukuran akan membesar dengan bergabungnya dua partikel. Kemungkinan yang terjadi adalah proses Ostwald ripening. Kemungkinan kedua adalah *coalescence* tetap terjadi hingga membentuk partikel berukuran sekitar 400 nm, dan dalam rentang waktu yang sama dimungkinkan terjadi Ostwald ripening.

4.2.7 Pengaruh penambahan NaCl

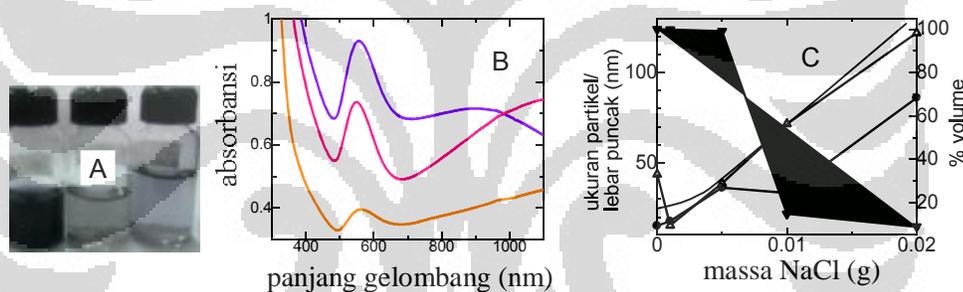
Pengaruh kekuatan ionik terhadap karakteristik nanopartikel yang dihasilkan diuji dengan menambahkan garam NaCl ke dalam sistem Au/alginat sebelum maupun sesudah sintesis. Pengujian dilakukan terhadap dua jenis nanopartikel Au/alginat yang memiliki karakteristik yang berbeda, yaitu yang berwarna merah (berukuran kecil) dan yang berwarna ungu (berukuran relatif besar dan dengan bentuk beragam). Nanopartikel Au/alginat yang berwarna merah diwakili oleh Au-NP/alginat dengan kondisi sintesis : $[AuCl_4^-] = 0,30 \text{ mM}$, $[alginat] = 0,375 \text{ \% b/v}$, pH 10, sedangkan yang berwarna ungu diwakili oleh Au-NP/alginat dengan kondisi sintesis : $[AuCl_4^-] = 0,50 \text{ mM}$, $[alginat] = 0,075 \text{ \% b/v}$, pH 4.

4.2.7.1 Penambahan NaCl sebelum sintesis

Pada penambahan NaCl sebelum sintesis, didapatkan hasil yaitu bahwa adanya konsentrasi ion-ion yang tinggi dalam campuran pereaksi dapat menghambat pembentukan nanopartikel sehingga dalam waktu reaksi yang sama, pembentukan nanopartikel dalam larutan prekursor yang mengandung NaCl berjalan dengan kurang efektif atau dengan laju nukleasi yang relatif lambat,

seperti yang diperlihatkan oleh warna larutan yang tidak segera berubah menjadi ungu, namun membutuhkan waktu yang agak lama (Gambar 4.17 A).

Untuk Au/alginate yang disintesis dengan kondisi AuCl_4^- sebesar 0,5 mM dan alginate 0,075 % b/v pada pH 4, pengaruh NaCl cukup signifikan dalam menggeser puncak spektrum SPR, sebagaimana terlihat dari Gambar 4.17 B. Puncak kedua pada panjang gelombang di atas 800 nm terlihat bergeser menjadi di atas 1000 nm. Selain itu jarak antar dua buah puncak makin lebar dengan makin meningkatnya konsentrasi NaCl. Makin lebarnya jarak antar puncak mengindikasikan makin besarnya aspek rasio. Hasil pengujian dengan PSA memperlihatkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi NaCl maka ukuran partikel cenderung makin besar (Gambar 4.17 C). Kenaikan ukuran tersebut menunjukkan bahwa adanya NaCl dapat menurunkan laju reaksi reduksi dan menginduksi terjadinya pembentukan agregat.



Gambar 4.19 A. Koloid nanopartikel Au yang disintesis dengan kondisi : $\text{AuCl}_4^- = 0,5$ mM, alginate = 0,075 % b/v pada pH 4. Dari kiri ke kanan : tanpa NaCl, dengan 0,1 mL NaCl 0,1 N, dan dengan 0,1 mL NaCl 1 N. B. Spektrum SPR untuk nanopartikel Au/alginate pada gambar kiri, tanpa NaCl, dengan 0,1 mL NaCl 0,1 N, dan dengan 0,1 mL NaCl 1 N, dari atas ke bawah. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (Δ), lebar puncak (\bullet) dan % jumlah (\blacktriangledown) dengan massa NaCl

Pada penambahan NaCl terhadap campuran larutan AuCl_4^- dan alginate, ion Cl^- dapat mereduksi tolakan elektrostatis antara molekul alginate yang bermuatan negatif. Karena Au(III) berada sebagai ion AuCl_4^- yang memiliki muatan negatif, maka kecenderungan ion Cl^- untuk berinteraksi dengan Au(III) relatif kecil. Hal ini tidak sama dengan pada kasus sintesis Ag-NP yang akan dibahas dalam sub-bab selanjutnya. Berkurangnya tolakan elektrostatis antar

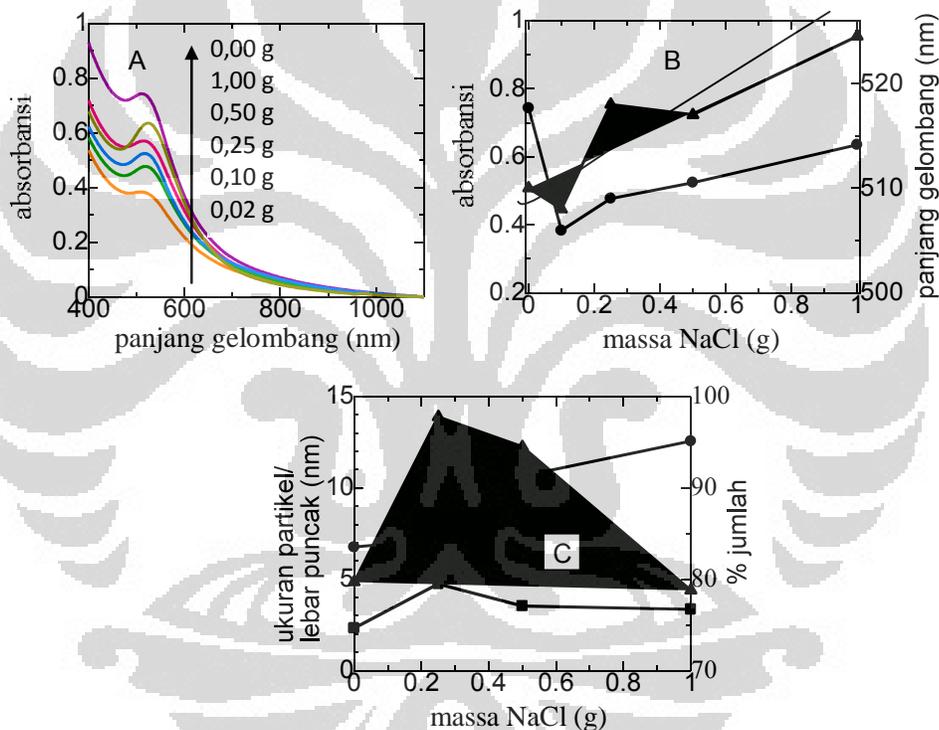
molekul alginat mengakibatkan jarak antar molekul alginat semakin dekat sehingga interaksi antara alginat dengan Au(III) juga makin intensif dan reaksi reduksi berjalan dengan cukup cepat namun inti nanopartikel yang terbentuk letaknya berdekatan. Hal ini memudahkan terbentuknya agregat. Dilihat dari segi monodispersitas ukuran, semakin meningkat konsentrasi NaCl maka monodispersitas makin menurun, yang ditunjukkan oleh nilai % volume yang semakin rendah (Gambar 4.17 C).

Untuk Au/alginat yang disintesis pada kondisi yang berbeda (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,375 % b/v, pH 10), yaitu yang menghasilkan nanopartikel berukuran relatif kecil, perubahan warna koloid relatif tidak terlalu besar hingga penambahan sebanyak 0,50 gram. Namun pada penambahan sebanyak 1,0 gram, perubahan warna menjadi keunguan cukup terlihat. Hal ini sesuai dengan pola spektra SPR yang dapat dilihat pada Gambar 4.18 A. Penambahan NaCl menyebabkan penurunan absorbansi dan pergeseran panjang gelombang puncak SPR ke sebelah kiri, namun dengan meningkatnya jumlah NaCl, panjang gelombang menjadi bergeser ke kanan dan absorbansi meningkat (Gambar 4.18 B).

NaCl yang ditambahkan ke dalam campuran AuCl_4^- dan alginat dalam suasana basa pada awalnya akan mengakibatkan berkurangnya spesi $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ sehingga laju reduksi lebih efektif dan terjadi penurunan panjang gelombang. Namun dengan jumlah NaCl yang semakin banyak, penurunan tolakan elektrostatis antar muatan yang berlawanan pada permukaan nanopartikel makin berkurang. Pada kondisi tersebut agregasi mulai berlangsung. Dengan demikian, penambahan NaCl dalam jumlah yang sama namun pada tahapan yang berbeda dapat menghasilkan efek yang sama namun dengan intensitas yang berbeda karena melibatkan proses yang berbeda.

Hasil pengujian ukuran partikel dengan PSA menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah NaCl maka ukuran partikel semakin besar (Gambar 4.18 C), namun kenaikan tersebut tidak terlalu besar. Pada penambahan NaCl sebanyak 1,0 gram, nilai % volume cukup kecil, dan didapatkan bentuk kurva distribusi ukuran partikel yang bimodal. Berdasarkan kurva tersebut, terdapat dua macam ukuran partikel yang diperoleh, yaitu 12,57 dan 49,41 nm (Lampiran 7). Ukuran partikel

yang cukup besar tersebut diperkirakan merupakan agregat yang dihasilkan akibat kekuatan ionik yang tinggi yang menurunkan efek tolakan elektrostatis di permukaan nanopartikel. Hasil tersebut mendukung data tentang pergeseran panjang gelombang yang cukup signifikan pada penambahan NaCl sebesar 1,0 gram. Tidak seperti yang terjadi pada nanopartikel Au/alginat yang berwarna ungu, laju pembentukan nanopartikel Au/alginat relatif tidak dipengaruhi oleh adanya NaCl. Hal ini diperlihatkan oleh warna koloid setelah sintesis yang relatif masih berwarna merah pekat dan bukannya semakin bening dengan semakin banyaknya NaCl.



Gambar 4.20 A. Spektrum SPR untuk nanopartikel Au/alginat ($\text{AuCl}_4^- = 0,30$ mM, alginat = 0,375 % b/v pada pH 10) pada berbagai variasi massa NaCl. B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) dengan massa NaCl. C. Hubungan antara massa NaCl dengan ukuran partikel (●), lebar puncak (■) dan % jumlah (▲)

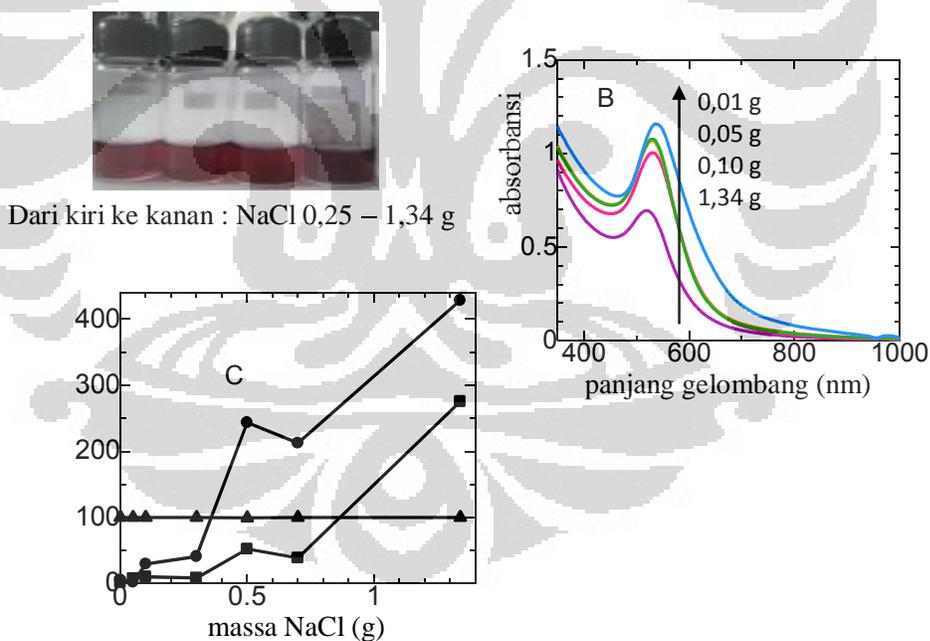
Jika dibandingkan antara nanopartikel Au berwarna merah (disintesis pada kondisi $[\text{AuCl}_4^-]$ 0,30 mM, [alginat] 0,375 % b/v, pH 10) dan berwarna ungu

(disintesis pada kondisi $[\text{AuCl}_4^-]$ 0,50 mM, [alginat] 0,075 % b/v, pH 4), terlihat perbedaan dalam hal besarnya kenaikan ukuran. Untuk nanopartikel Au berwarna ungu, penambahan NaCl dalam jumlah yang cukup kecil ($< 0,10$ gram) menghasilkan kenaikan ukuran yang cukup drastis (hingga > 100 nm), sedangkan untuk nanopartikel berwarna merah, penambahan massa NaCl yang lebih tinggi ($> 0,10$ gram) hanya menghasilkan kenaikan ukuran yang relatif kecil (< 15 nm). Hal ini menunjukkan bahwa nanopartikel Au berwarna merah cenderung lebih stabil dibandingkan nanopartikel Au berwarna ungu, terhadap penambahan NaCl atau terhadap perubahan kekuatan ionik, khususnya pada penambahan yang dilakukan sebelum terbentuknya Au^0 .

Menurut Anwar *et al.* (2015), penambahan ion ke dalam campuran yang akan direaksikan dengan bantuan gelombang mikro dapat berpengaruh terhadap temperatur campuran. Dipol air yang tidak mengandung ion dapat mengalami rotasi secara bebas karena adanya pengaruh dari medan elektromagnetik dari gelombang mikro yang berosilasi. Gerakan ion tersebut meningkatkan energi kinetik sistem yang mengakibatkan kenaikan temperatur. Namun jika ion ditambahkan ke dalam campuran maka ion tersebut akan mengelilingi molekul air dan atom oksigen dari air akan berinteraksi dengan ion logam dan atom hidrogen dari air akan berinteraksi dengan klorida. Dengan demikian molekul air akan gagal menata dirinya sesuai dengan medan gelombang mikro dan tidak ada rotasi yang terjadi, sebagai hasilnya hanya molekul bebas atau yang terikat lemah saja yang dapat menyebabkan terjadinya panas. Oleh karena itu campuran tersebut hanya bisa mengalami pemanasan pada temperatur yang lebih rendah dibandingkan pada kondisi tanpa ion. Di sisi lain ion tidak akan mengalami osilasi pada frekuensi 2,45 GHz untuk memanaskan air melalui fenomena konduksi ionik. Sebagai akibatnya, penurunan temperatur akibat adanya kandungan ion dapat menyebabkan laju nukleasi menjadi lebih rendah sehingga kecenderungan pembentukan agregat semakin besar. Perbedaan karakteristik antara nanopartikel Au yang berwarna merah dan yang berwarna ungu dapat disebabkan oleh laju pertumbuhan yang berbeda, karena pH yang berbeda. pH nanopartikel Au berwarna ungu yang lebih rendah memungkinkan laju pertumbuhan yang lebih besar dibandingkan dengan dengan nanopartikel Au berwarna merah.

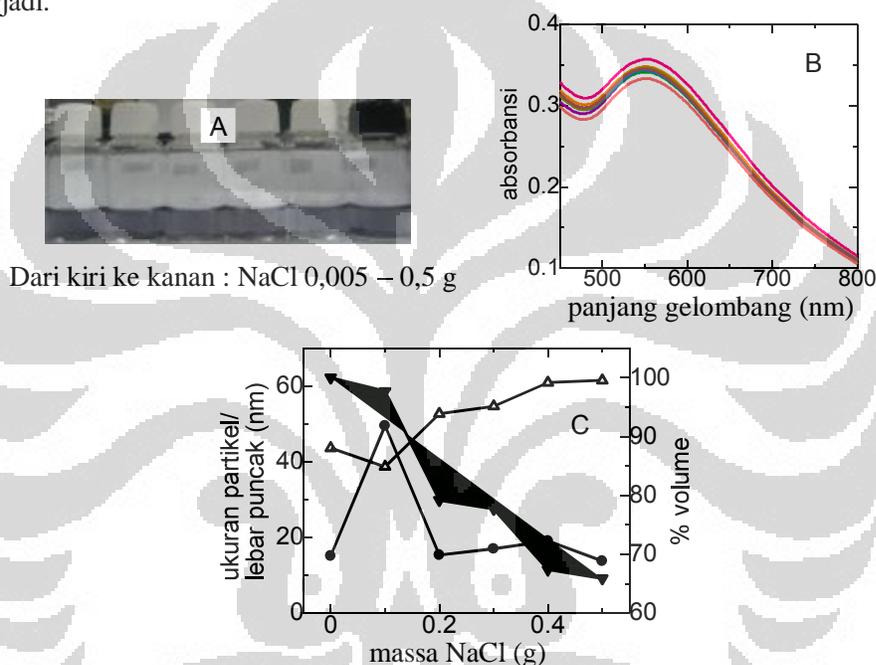
4.2.7.2 Penambahan NaCl sesudah sintesis

Pada penambahan NaCl sesudah sintesis (yaitu setelah terbentuknya Au-NP/alginat), perubahan karakteristik terlihat jelas untuk Au-NP/alginat yang berwarna merah yang ditambahkan NaCl dalam jumlah yang banyak (Gambar 4.21 A). Pada penambahan NaCl dalam jumlah yang sangat tinggi sebesar 1,34 gram (konsentrasi NaCl 4,58 M), terlihat perubahan warna koloid menjadi ungu. Perubahan warna tersebut tidak teramati pada konsentrasi NaCl yang kecil (massa NaCl < 0,30 gram). Hal ini menunjukkan bahwa pelapisan dengan alginat dapat meningkatkan kestabilan nanopartikel Au, sehingga nanopartikel Au tidak rentan mengalami agregasi, bahkan meskipun ditambahkan dengan garam. Namun pada konsentrasi NaCl yang tinggi (massa NaCl > 0,30 gram) agregasi tetap terjadi seperti yang ditunjukkan oleh hasil pengujian spektra SPR dan ukuran partikel, terutama setelah nanopartikel tersebut disimpan selama beberapa hari.



Gambar 4.21 A. Koloid nanopartikel Au/alginat dan B. Spektra SPR Au/alginat pada penambahan NaCl sesudah sintesis. C. Kurva hubungan antara massa NaCl dengan ukuran partikel (●), % jumlah (▲), dan lebar puncak (■) ($\text{AuCl}_4^- = 0,30 \text{ mM}$, alginat = 0,375 % b/v pada pH 10) setelah disimpan beberapa hari

Hasil pengujian secara spektrofotometri menunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang puncak SPR ke arah nilai yang lebih besar serta peningkatan absorbansi (Gambar 4.21 B). Pergeseran panjang gelombang tersebut didukung oleh hasil pengujian ukuran partikel yang menunjukkan adanya peningkatan ukuran partikel secara signifikan akibat terjadinya pembentukan agregat (Gambar 4.21 C). Nilai % jumlah yang konstan dan tidak adanya kurva ukuran partikel yang bimodal menunjukkan bahwa mekanisme Ostwald *ripening* cenderung tidak terjadi.



Gambar 4.22 Kenampakan koloid (A) dan spektra SPR (B) nanopartikel Au/alginat ($\text{AuCl}_4^- = 0,50 \text{ mM}$, alginat = $0,075 \text{ \% b/v}$ pada pH 4) pada penambahan NaCl sesudah sintesis. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (Δ), lebar puncak (\bullet) dan % jumlah (\blacktriangledown) dengan massa NaCl

Jika dibandingkan dengan penambahan NaCl yang dilakukan sebelum terbentuknya Au^0 , maka penambahan NaCl sesudah terbentuknya nanopartikel mengakibatkan laju agregasi yang lebih tinggi sehingga pembentukan agregat berukuran besar lebih intensif, khususnya pada konsentrasi NaCl yang tinggi. Hal ini dapat dilihat dari perbandingan Gambar 4.20 C dan Gambar 4.21 C, yang memperlihatkan kenaikan ukuran partikel yang lebih besar pada kondisi penambahan NaCl sesudah sintesis. Hal ini menunjukkan bahwa setelah terbentuk

nanopartikel Au, interaksi antar nanopartikel tersebut akibat adanya gaya van der Waals lebih intensif dibandingkan jika NaCl ditambahkan sebelum terbentuk nanopartikel Au.

Hasil yang diperoleh untuk nanopartikel Au/alginate berwarna ungu menunjukkan pola yang berbeda dalam hal warna dibandingkan dengan nanopartikel Au/alginate berwarna merah. Warna koloid sebelum dan sesudah ditambahkan NaCl relatif tidak berubah (Gambar 4.22 A), dan absorbansi serta panjang gelombang SPR tidak membentuk pola yang jelas (Gambar 4.22 B). Meskipun demikian dalam hal ukuran partikel, penambahan NaCl juga menghasilkan perubahan ukuran partikel yang signifikan, yaitu makin meningkat dengan meningkatnya jumlah NaCl yang ditambahkan, khususnya untuk jumlah NaCl > 0,05 g (Gambar 4.22 C). Kenaikan ukuran tersebut relatif lebih rendah dibandingkan dengan nanopartikel Au/alginate berwarna merah. Hal ini dapat diprediksikan karena pH larutan cukup rendah atau muatan elektrostatis di sekitar permukaan nanopartikel Au relatif rendah, sehingga penambahan garam tidak menghasilkan penurunan tolakan elektrostatis yang sama besarnya dengan jika di sekeliling permukaan nanopartikel Au memiliki densitas muatan yang tinggi.

Selain itu distribusi ukuran partikel juga makin beragam dengan makin meningkatnya konsentrasi NaCl, yang ditunjukkan oleh nilai % volume yang makin menurun. Hal ini mengindikasikan bahwa mekanisme Ostwald *ripening* relatif dominan dalam pembentukan agregat, dibandingkan dengan mekanisme *coalescence*.

4.2.8 Kestabilan nanopartikel Au

Stabilisasi nanopartikel dalam larutan menghadapi tantangan yang disebabkan oleh fakta bahwa nanopartikel cenderung tidak stabil akibat tingginya luas permukaan, sehingga cenderung untuk meningkatkan ukuran partikel untuk mencapai tingkat energi yang lebih rendah. *Driving force* dalam proses sintesis berkaitan dengan kenaikan energi bebas permukaan jika dibandingkan dengan energi bebas pada sistem bulk, yang menyebabkan nanopartikel berada sebagai padatan metastabil dan cenderung untuk mengalami agregasi membentuk struktur nano yang lebih besar. Sebagai akibatnya, dalam sintesis yang bertujuan untuk

mendapatkan nanopartikel dengan ukuran yang kecil dan terkontrol serta distribusi ukuran yang sempit, selalu dibutuhkan suatu usaha untuk mencegah terjadinya agregasi.

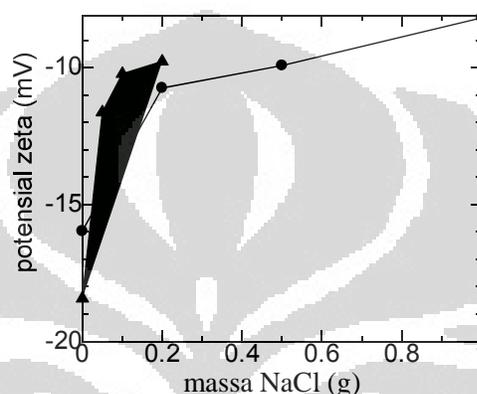
Terdapat beberapa mekanisme yang berbeda dalam hal meningkatnya ukuran partikel, yaitu sintering, *coalescence*, atau Ostwald ripening. Proses sintering atau *coalescence* melibatkan agregasi dua atau lebih partikel secara acak, namun molekul penstabil yang terikat pada permukaan nanopartikel dapat mencegah atau mengontrol proses tersebut dengan cara memberikan gaya tolakan. Selain *coalescence*, Ostwald ripening juga dapat terjadi bahkan pada nanopartikel yang telah diselubungi material penstabil, karena dalam proses tersebut antar partikel tidak memerlukan kontak langsung untuk mengalami pertumbuhan. Dalam hal ini molekul penstabil yang terikat pada permukaan nanopartikel merupakan lapisan tipis yang fleksibel sehingga inti partikel yang telah terbentuk dapat melewati lapisan tipis tersebut dan proses Ostwald ripening dapat berjalan sampai diperoleh ukuran partikel tertentu.

Nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat diharapkan memiliki kestabilan yang tinggi karena alginat memiliki struktur yang cukup *bulky* sehingga memungkinkan untuk menyelimuti permukaan nanopartikel yang terbentuk. Kestabilan yang diuji dalam penelitian ini meliputi kestabilan sebagai fungsi kekuatan ionik, pH dan konsentrasi alginat sebagai penstabil. Pengujian kestabilan nanopartikel Au dilakukan dengan membandingkan spektra UV-Visible dan ukuran partikel pada hari pertama setelah pembentukan dan pada rentang waktu tertentu. Penyimpanan nanopartikel hasil sintesis dilakukan pada temperatur kamar dan nanopartikel tersebut tidak diberikan perlakuan apa pun untuk meningkatkan kestabilan.

4.2.8.1 Pengaruh penambahan NaCl

Pengaruh kekuatan ionik terhadap kestabilan nanopartikel Au/alginat dapat dipelajari dengan melakukan pengujian potensial zeta terhadap nanopartikel Au/alginat pada berbagai konsentrasi NaCl. Secara umum, penambahan elektrolit seperti NaCl dapat mempengaruhi potensial zeta Au-NP yang dihasilkan, yaitu dengan meningkatnya jumlah NaCl, maka potensial zeta menjadi makin turun

(Gambar 4.23). Penurunan nilai potensial zeta tersebut menunjukkan bahwa muatan di sekitar daerah *slipping plane* makin turun kerapatannya. Konsekuensi dari fenomena tersebut adalah energi tolak-menolak antar Au-NP menurun dengan meningkatnya jumlah elektrolit (meningkatnya kekuatan ionik), sehingga hal ini menyebabkan ketidakstabilan koloid Au-NP menurut teori DLVO (Park *et.al.*, 2010, Jiang *et.al.*, 2009).

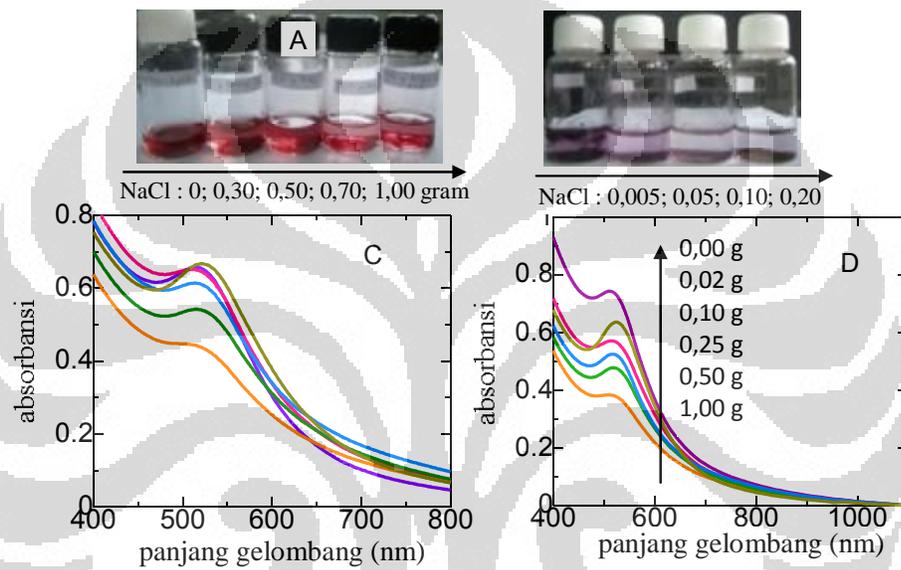


Gambar 4.23 Kurva hubungan antara massa NaCl dengan potensial zeta nanopartikel Au/alginat yang ditambahkan dengan NaCl sebelum (▲) dan sesudah (●) sintesis

Ketidakstabilan tersebut dapat diamati secara visual berupa warna merah Au-NP yang dengan cepat berubah menjadi ungu, dan dalam waktu penyimpanan beberapa minggu, warnanya memudar dan agregat memisah dari fasa pelarutnya. Terpisahnya agregat tersebut semakin terlihat jelas dengan makin meningkatnya massa NaCl yang ditambahkan (Gambar 4.24 A). Pemisahan fasa tersebut juga diamati untuk nanopartikel Au/alginat berwarna ungu (Gambar 4.24 B). Hasil pengamatan visual tersebut didukung oleh penurunan absorbansi puncak SPR bahkan dalam waktu penyimpanan selama 4 hari, yang dapat dilihat dari perubahan Gambar 4.24 C menjadi 4.24 D. Penurunan absorbansi tersebut menunjukkan bahwa agregat telah memisah dari fasa pelarut, sehingga warna koloid menjadi lebih bening.

Perbedaan antara penambahan NaCl sebelum dan sesudah sintesis Au-NP terletak pada tingkat penurunan potensial zeta dengan meningkatnya jumlah NaCl yang ditambahkan. Pada penambahan NaCl sebelum sintesis, massa NaCl sebesar 0,20 gram dapat menurunkan potensial zeta hingga -10 mV, namun pada

penambahan NaCl sesudah sintesis, dibutuhkan massa NaCl sebesar sekitar 0,50 gram untuk dapat menurunkan potensial zeta hingga nilai yang sama. Berdasarkan perbedaan tersebut dapat diprediksikan bahwa ketidakstabilan (sebagai fungsi waktu) untuk Au-NP/alginat yang ditambahkan dengan NaCl sebelum sintesis lebih besar dibandingkan yang ditambahkan NaCl sesudah sintesis. Namun selain potensial zeta, ukuran partikel dan ketebalan lapisan alginat di sekeliling permukaan partikel juga memiliki pengaruh yang besar terhadap kestabilan.



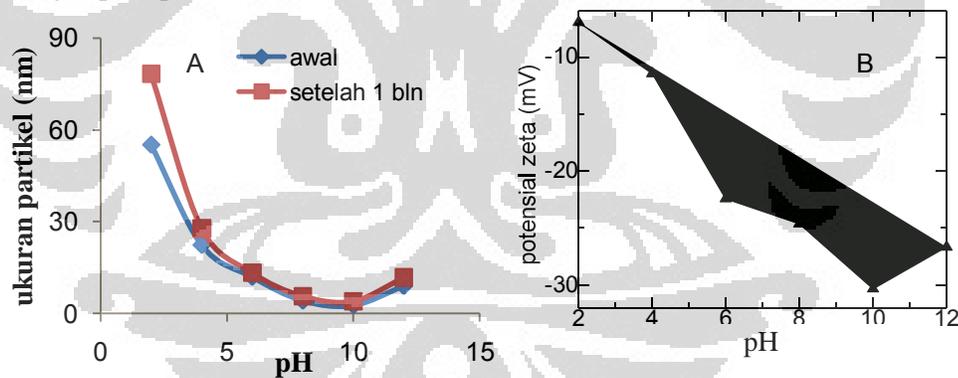
Gambar 4.24 Koloid nanopartikel Au/alginat yang ditambahkan dengan NaCl sesudah sintesis pada berbagai massa NaCl, setelah waktu penyimpanan selama 2 bulan : A. Kondisi sintesis (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,375% b/v, pH 10), B. Kondisi sintesis (AuCl_4^- 0,50 mM, alginat 0,075% b/v, pH 4). Spektrum SPR untuk nanopartikel Au/alginat ($\text{AuCl}_4^- = 0,20$ mM, alginat = 0,375% b/v pH 10) pada penambahan NaCl sebelum sintesis, setelah preparasi (C) dan setelah penyimpanan selama 4 hari (D)

4.2.8.2 Pengaruh pH

Secara teoritis pH berpengaruh terhadap kestabilan karena penambahan NaOH maupun HCl untuk mengatur pH tidak hanya mengubah muatan pada permukaan dan kekuatan interaksi elektrostatik antar nanopartikel, namun juga dapat mempengaruhi kekuatan ionik dalam sistem koloid yang dipelajari. Penjelasan berikut menunjukkan bahwa nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada berbagai variasi pH, memperlihatkan kestabilan yang berbeda.

Pada pH 2, laju pembentukan nanopartikel Au relatif cukup cepat namun membentuk agregat yang cukup besar sehingga warna koloid yang dihasilkan berwarna ungu, sebagaimana telah dibahas dalam sub-bab yang sebelumnya. Pembentukan agregat tersebut berjalan secara intensif dengan berjalannya waktu, sehingga dalam waktu 2 bulan, agregat tersebut memisah dari fasa pelarutnya. Pada pH 4, pembentukan agregat tidak terlalu intensif, dan hal ini diperlihatkan oleh kenaikan ukuran yang tidak terlalu drastis (Gambar 4.25 A).

Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan pola perubahan potensial zeta dengan berubahnya pH. Potensial zeta makin negatif dengan makin besarnya pH, hingga pH 10. Namun dengan meningkatnya pH menjadi 12, potensial zeta menjadi kurang negatif (Gambar 4.25 B). Hal ini menunjukkan bahwa kestabilan semakin meningkat dengan makin besarnya pH hingga pH 10, sebagaimana dapat dilihat dari ukuran partikel yang relatif tidak mengalami perubahan selama waktu 1 bulan untuk nanopartikel Au/alginat pada pH 6 hingga 10 (Gambar 4.25 A). Kenaikan ukuran partikel terlihat signifikan untuk pH 2, sedangkan untuk pH 4 dan pH 12, juga terjadi kenaikan ukuran namun dengan nilai yang lebih kecil dibandingkan dengan pada pH 2.



Gambar 4.25 A. Ukuran partikel Au/alginat pada berbagai variasi pH, setelah preparasi dan setelah waktu penyimpanan 1 bulan. B. Kurva hubungan antara pH dengan potensial zeta nanopartikel Au/alginat

4.2.8.3 Pengaruh konsentrasi alginat

Pengaruh rasio konsentrasi alginat/prekursor logam terhadap kestabilan nanopartikel Au/alginat dapat dipelajari dengan menjalankan sintesis pada berbagai konsentrasi alginat, dengan konsentrasi prekursor logam yang diatur

konstan, atau sebaliknya, pada berbagai konsentrasi prekursor logam, dengan konsentrasi alginat yang diatur konstan. Dalam percobaan ini digunakan teknik yang pertama, yaitu sintesis pada konsentrasi prekursor logam yang konstan, dan konsentrasi alginat divariasikan pada rentang tertentu.

Kestabilan untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan rasio alginat/ AuCl_4^- yang sangat rendah, dalam hal ini yaitu 0,05 % b/v, diperlihatkan oleh Gambar 4.26. Gambar 4.26 menunjukkan bahwa laju pertumbuhan agregat berjalan dengan cukup cepat sehingga warna koloid memudar dalam waktu singkat dan pada akhirnya menjadi bening. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi alginat sebesar 0,05 % b/v mampu mereduksi namun belum cukup untuk menstabilkan nanopartikel Au.

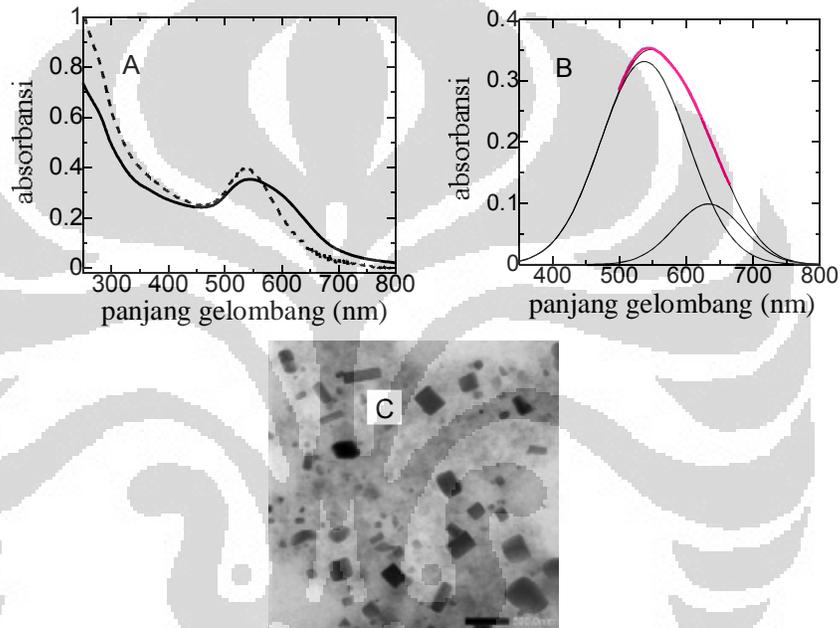


Gambar 4.26 Koloid nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada konsentrasi alginat 0,05 % b/v setelah disimpan 1 bulan (kiri) dan 2 bulan (kanan)

Peningkatan konsentrasi alginat menjadi 0,075 % b/v menunjukkan karakteristik yang mirip, namun perubahan warna koloid menjadi bening belum terjadi dalam waktu 2 bulan penyimpanan. Namun berdasarkan Gambar 4.27 A terlihat bahwa dalam waktu penyimpanan selama 2 bulan, terjadi perubahan spektra SPR yang cukup drastis. Pada awalnya spektra SPR mengandung puncak yang karakteristik untuk nanopartikel Au berbentuk bulat, dengan panjang gelombang 536 nm. Dengan berjalannya waktu, terjadi proses pertumbuhan sehingga membentuk nanopartikel dengan ukuran yang cukup besar. Hal ini dapat dilihat dari bentuk spektranya yang melebar pada panjang gelombang di atas 600 nm.

Hasil analisis kurva dengan program Gaussian fitting menunjukkan adanya dua buah kurva, yaitu pada panjang gelombang 537 dan 633 nm (Gambar 4.27 B). Berdasarkan ukuran partikel, pada awalnya, nanopartikel Au memiliki ukuran

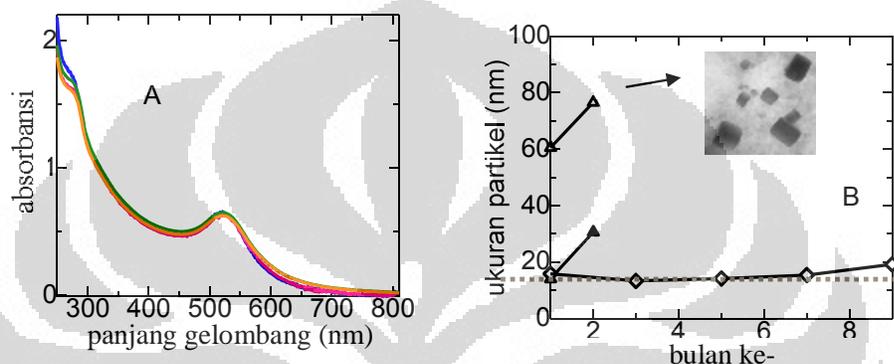
60,40 nm dan setelah penyimpanan selama dua bulan, ukuran partikel cenderung bertambah besar. Pertumbuhan tersebut berjalan dengan arah tertentu yang tidak seragam sehingga cenderung tidak menghasilkan bentuk bulat, dalam hal ini bentuk yang diperoleh adalah kubus dan batang dengan aspek rasio yang tidak seragam, sebagaimana diperlihatkan oleh Gambar 4.27 C. Pertumbuhan nanopartikel yang sangat cepat tersebut dimungkinkan karena konsentrasi alginat masih relatif rendah sehingga proses stabilisasi tidak berjalan dengan baik.



Gambar 4.27 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada konsentrasi alginat 0,075 % b/v setelah dipreparasi (.....) dan setelah disimpan selama 2 bulan (—). B. Hasil analisis Gaussian fitting untuk spektra SPR nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,075 % b/v setelah waktu penyimpanan 2 bulan. C. Hasil uji TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis oleh alginat pada konsentrasi alginat 0,075 % b/v setelah disimpan selama 2 bulan (*scale bar* = 500,0 nm)

Hasil pengujian menunjukkan bahwa untuk nanopartikel Au yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,20 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,375 % b/v, spektra SPR tidak mengalami perubahan panjang gelombang yang cukup signifikan pada daerah sekitar 521 nm hingga (Gambar 4.28 A). Namun jika diamati lebih lanjut, pada waktu penyimpanan tertentu mulai terjadi

kenaikan absorbansi pada daerah panjang gelombang yang lebih tinggi yaitu sekitar 600 nm, yang diduga merupakan kontribusi dari ukuran partikel yang lebih besar. Hasil pengujian ukuran partikel sebagai fungsi waktu menunjukkan bahwa pada konsentrasi alginat 0,25 % b/v, nanopartikel Au/alginat cukup stabil hingga bulan ke-7. Pada bulan ke-8 terjadi peningkatan ukuran yang cukup signifikan, yang menunjukkan bahwa pembentukan agregat mulai berjalan dengan intensif.



Gambar 4.28 A. Spektra SPR nanopartikel Au pada konsentrasi AuCl_4^- 0,20 mM yang disintesis dengan alginat 0,25 % b/v, pada berbagai waktu penyimpanan. B. Kurva perubahan ukuran partikel dalam waktu penyimpanan tertentu untuk Au/alginat yang disintesis pada berbagai konsentrasi alginat : 0,075 (\triangle), 0,125 (\blacktriangle), 0,25 % b/v (\diamond) (AuCl_4^- 0,20 mM)

Data tersebut memperlihatkan bahwa peran alginat dalam sintesis nanopartikel Au tidak hanya berperan sebagai penstabil yang mencegah terjadinya agregasi partikel, namun juga sebagai pengendali bentuk partikel dalam proses pertumbuhan partikel. Bentuk partikel juga dapat ditentukan oleh proses yang terjadi dalam tahapan reduksi sebagaimana yang telah ditunjukkan oleh polimer PVP dalam sintesis nanopartikel logam mulia (Tao *et.al.*, 2008). Dalam penelitian tersebut dikatakan bahwa PVP memiliki kecenderungan mendorong reduksi pada bidang kristal tertentu dan mencegah reduksi pada bidang kristal yang lain, serta cenderung untuk terikat pada bidang {111} dan {100}. Gambar 4.27 A menunjukkan bahwa nanopartikel Au (pada konsentrasi alginat 0,075 % b/v) pada hari pertama setelah sintesis masih memperlihatkan karakteristik bentuk spektra untuk nanopartikel Au bulat. Dengan demikian dapat diduga bahwa proses yang

berpengaruh terhadap bentuk partikel dalam kasus ini adalah bukan pada tahapan reduksi namun pada tahap pertumbuhan.

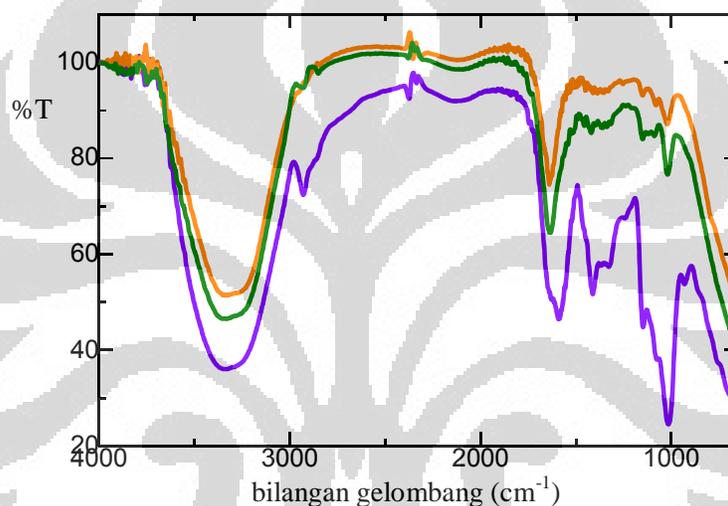
Dalam hal ini salah satu faktor yang berperan cukup besar dalam stabilisasi nanopartikel Au adalah konsentrasi alginat. pH diprediksikan juga berpengaruh terhadap kestabilan nanopartikel, karena diasumsikan pada pH tinggi muatan negatif dari karboksil yang berlimpah dapat memberikan kemampuan stabilisasi elektrostatik yang cukup besar sehingga dapat mencegah interaksi antara partikel. Namun dari hasil percobaan, kondisi pH 10 tetap tidak mampu mengontrol kestabilan nanopartikel Au, sebagaimana telah dibahas pada sub-bab 4.2.4. Dalam hal ini dapat dibuat kesimpulan bahwa konsentrasi alginat berperan lebih besar dibandingkan pH dalam stabilisasi nanopartikel Au. Konsentrasi alginat yang relatif rendah juga menyebabkan tidak hanya ukuran partikel yang makin besar, namun juga mengakibatkan proses pertumbuhan berjalan dalam arah tertentu yang tidak seragam, sehingga menghasilkan bentuk lain selain bulat.

4.2.9 Karakterisasi FTIR

Untuk mendapatkan informasi yang mendalam tentang interaksi yang terjadi antara alginat dan nanopartikel Au, maka dilakukan karakterisasi dengan menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Perubahan puncak spektra FTIR yang karakteristik untuk gugus fungsional tertentu baik berupa penurunan atau kenaikan intensitas maupun pergeseran bilangan gelombang dapat digunakan untuk mengkonfirmasi perubahan struktur yang terjadi. Meskipun demikian pembahasan ini akan difokuskan pada pergeseran bilangan gelombang dan bukan pada intensitas karena intensitas sangat terkait oleh kuantitas sedangkan dalam sistem ini terdapat keterbatasan dalam mengontrol secara kuantitatif konsentrasi sampel pada pengujian dengan FTIR.

Gambar 4.29 memperlihatkan spektra FTIR untuk alginat sebelum dan sesudah pemanasan dengan oven gelombang mikro serta nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat. Bilangan gelombang dari ketiga spektra tersebut dituliskan dalam Tabel 4.5. Berdasarkan Gambar 4.29 terlihat bahwa dalam spektra alginat terdapat puncak pada bilangan gelombang $3100 - 3540 \text{ cm}^{-1}$ yang cukup melebar yang menunjukkan *stretching* O-H, serta puncak pada bilangan

gelombang sekitar 2930 cm^{-1} yang menunjukkan *C-H stretching*. Puncak *stretching COO-* asimetrik dan simetrik berturut-turut ditunjukkan oleh puncak $1655 - 1564\text{ cm}^{-1}$ dan puncak 1412 cm^{-1} yang memiliki ketajaman sedang. Puncak pada daerah $1655 - 1564\text{ cm}^{-1}$ cukup melebar, yang menunjukkan bahwa terdapat kemungkinan tumpang-tindih dengan spektra yang lain. *Stretching C-O* dan *C-O-C* ditunjukkan oleh beberapa puncak yang terdapat dalam rentang $1030 - 1200\text{ cm}^{-1}$, yang merupakan karakteristik dari polisakarida alam. Puncak di daerah 932 cm^{-1} merupakan karakteristik untuk ikatan $\alpha\text{-}1 \rightarrow 4$.



Gambar 4.29 Spektra FTIR untuk alginat sebelum (biru), sesudah (hijau) pemanasan dengan oven gelombang mikro dan nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat (orange)

Setelah berinteraksi dengan nanopartikel Au terlihat perbedaan dalam intensitas maupun lebar puncak pada daerah sekitar $3200 - 3600$, 1600 , 1400 , 1030 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan terjadinya interaksi antara nanopartikel Au dengan gugus COO^- dan OH . Hasil tersebut sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi antara nanopartikel Au dengan polimer yang mengandung gugus karbonil merupakan ikatan koordinasi antara logam Au dan oksigen dalam gugus karbonil (Bai *et.al.*, 2007). Lebar puncak yang makin sempit pada daerah $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan berkurangnya ikatan hidrogen yang terjadi antar molekul alginat. Puncak pada daerah sekitar 1600 cm^{-1} dan 1410 cm^{-1} juga mengalami perubahan yang signifikan.

Tabel 4.5 Bilangan gelombang spektra FTIR (dalam cm^{-1}) untuk alginat sebelum dan sesudah pemanasan dengan oven gelombang mikro serta nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat

Alginat sebelum irradiasi	Alginat sesudah irradiasi	Nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat
932	1020	1022,3
1016,5	1090 (puncak kecil)	1082,1
1078 (puncak kecil)	1123 (puncak kecil)	1151,5
1150	1152	1253,7 (puncak kecil)
1327	1422	1468 – 1319 (melebar)
1370 (puncak kecil)	puncak kecil yang melebar dari 1478 – 1300	1452
1412		1641,4
1593 (melebar dari 1655 – 1564)	1639,5	3550 - 3100
3682 – 2980	3568 – 3094	-
2930	2932, 2853 (puncak kecil)	-

Gambar 4.29 juga memperlihatkan bahwa perlakuan pemanasan menggunakan gelombang mikro pada alginat saja tanpa adanya prekursor logam dapat menghasilkan pergeseran dan perubahan intensitas puncak FTIR, yaitu pada bilangan gelombang $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, 1600 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} dan sekitar 1020 dan 1080 cm^{-1} . Perubahan lebar puncak pada rentang bilangan gelombang $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan berkurangnya intensitas ikatan hidrogen yang dimungkinkan putus oleh adanya irradiasi gelombang mikro. Pergeseran puncak ke arah bilangan gelombang yang lebih tinggi menunjukkan perubahan kekuatan ikatan yaitu menjadi lebih kuat sehingga membutuhkan energi yang lebih tinggi untuk terjadinya vibrasi ikatan. Dengan demikian pergeseran pada daerah sekitar 1600 cm^{-1} menunjukkan terjadinya perubahan pada gugus $-\text{COO}-$ dalam alginat. Menghilangnya puncak pada bilangan gelombang 932 cm^{-1} mengindikasikan terjadinya pemutusan ikatan $\alpha\text{-1}\rightarrow\text{4}$. Dengan terjadinya pemutusan ikatan akibat irradiasi tersebut, maka dihasilkan molekul alginat yang lebih sederhana.

Degradasi biomolekul oleh gelombang mikro pernah dipelajari sebelumnya yaitu pada molekul kitosan (Wasikiewicz dan Yeates, 2013). Degradasi tersebut dipengaruhi oleh waktu dan daya iradiasi. Dalam konsentrasi polimer dan waktu iradiasi yang konstan, dengan meningkatnya daya iradiasi, laju proses degradasi meningkat secara linier. Hal ini sesuai dengan prinsip bahwa daya yang lebih tinggi menghasilkan gaya *shear* antar molekul yang lebih tinggi pula, sehingga mempercepat penurunan berat molekul. Untuk degradasi menggunakan radiasi gamma, rendemen (*yield*) degradasi dinyatakan dalam persamaan berikut (Wasikiewicz *et.al.*, 2005).

$$G_s = \frac{2c}{Dd} \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_0} \right) \dots\dots\dots 4.5$$

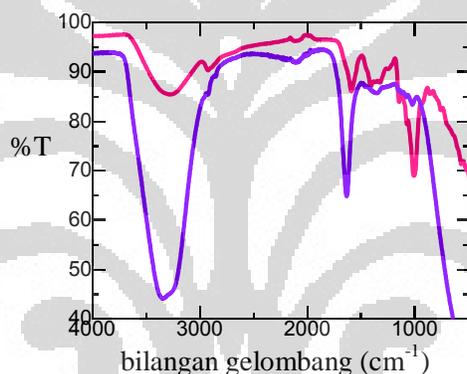
c adalah konsentrasi polimer, Dd adalah dosis radiasi, M_w dan M_0 berturut-turut merupakan berat molekul sesudah dan sebelum degradasi .

Meskipun persamaan tersebut digunakan untuk menjelaskan proses degradasi oleh radiasi gamma namun persamaan tersebut juga dapat diaplikasikan untuk jenis energi yang berbeda, misalnya gelombang ultrasonik dan gelombang mikro. Karena energi radiasi gamma yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan energi gelombang ultrasonik maupun gelombang mikro, G_s untuk degradasi oleh radiasi gamma jauh lebih tinggi yaitu $3,53 \times 10^{-7}$ mol/J, dibandingkan dengan G_s sebesar $3,0 \times 10^{-10}$ mol/J dan $1,2 \times 10^{-10}$ mol/J berturut-turut untuk gelombang ultrasonik dan gelombang mikro (Wasikiewicz dan Yeates, 2013).

Persamaan di atas dapat digunakan untuk menjelaskan bahwa dengan meningkatnya daya iradiasi gelombang mikro, maka berat molekul alginat setelah degradasi makin kecil. Makin kecilnya berat molekul tersebut juga didukung oleh data ukuran partikel seperti yang terlihat dari Gambar 4.18. Dengan makin kecilnya ukuran partikel alginat, maka mobilitasnya makin tinggi sehingga interaksi antara gugus pereduksi dan pembentuk kompleks dalam alginat dengan prekursor logam makin mungkin terjadi. Hal ini mengakibatkan laju nukleasi yang makin tinggi, sehingga diperoleh ukuran partikel yang makin kecil, sebagaimana telah dibahas dalam sub-bab 4.2.5.

4.1.10 Mekanisme reduksi dan stabilisasi

Menurut Schnepf *et.al.* (2011) mekanisme reduksi dan stabilisasi nanopartikel Au oleh alginat berjalan melalui tahapan yang serupa dengan mekanisme yang berlangsung dalam reduksi dan stabilisasi nanopartikel Au oleh garam sitrat. Dalam mekanisme tersebut, proses reduksi berlangsung melalui dekarboksilasi oksidatif dan gugus karboksilat yang tersisa akan berinteraksi dengan nanopartikel Au membentuk lapisan penielimut sehingga berperan dalam stabilisasi nanopartikel tersebut. Alginat memiliki gugus karboksilat dalam jumlah yang berlimpah dan telah diketahui sebelumnya bahwa gugus karboksilat tipe guluronat dari alginat mudah berinteraksi dengan kation multivalensi melalui mekanisme yang dikenal dengan model 'eggbox' (Goh *et.al.*, 2012).



Gambar 4.30 Spektra alginat (pink) dan Au/alginat pada konsentrasi alginat yang rendah (0,075 % b/v) (ungu)

Kemungkinan mekanisme yang lain adalah melalui pembentukan radikal. Radikal dari molekul air dapat dihasilkan oleh energi gelombang mikro, dan akan menyerang molekul alginat membentuk radikal alginat. Radikal alginat inilah yang diprediksikan akan mereduksi prekursor Au menghasilkan Au⁰. Dalam reaksi degradasi alginat yang diinduksi oleh radiasi sinar gamma, radikal alginat kemudian mengalami interaksi dengan radikal OH• dalam tahapan terminasi menghasilkan molekul netral yang mengandung gugus fungsional alkohol dan keton (El-Rehim *et.al.*, 2011).

Untuk mengkonfirmasi mekanisme yang sebenarnya terjadi dalam percobaan ini, dibutuhkan antara lain pengujian FTIR untuk melihat pergeseran bilangan gelombang yang terjadi. Pergeseran tersebut dapat menunjukkan

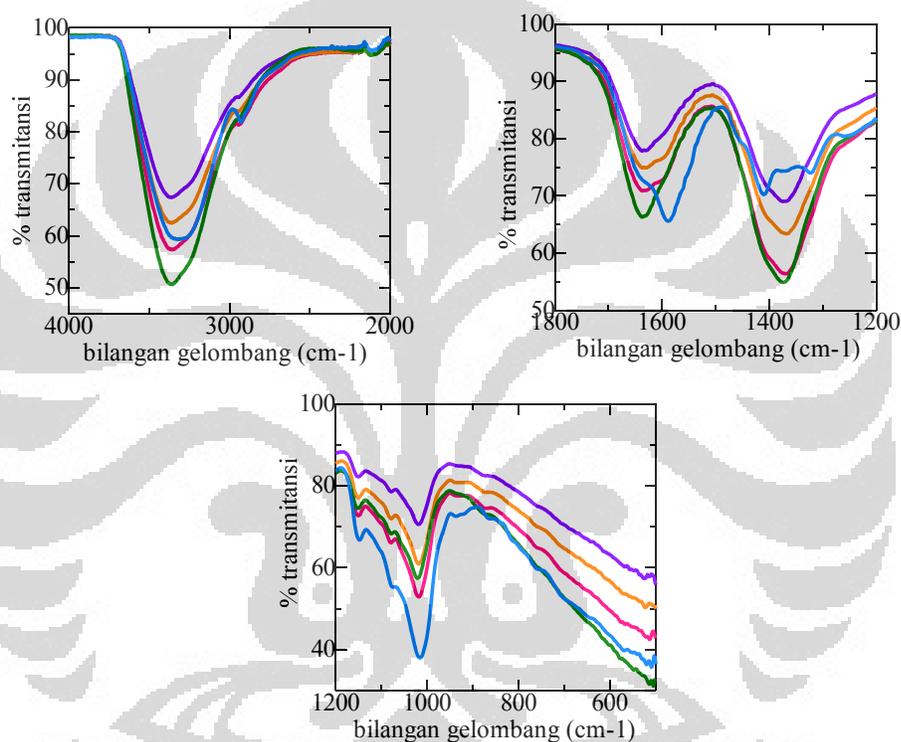
perubahan densitas elektron dalam suatu ikatan yang disebabkan oleh pemutusan atau pembentukan interaksi yang baru. Hasil pengujian FTIR telah dibahas dalam sub-bab sebelumnya. Namun pengujian FTIR nanopartikel Au/alginate yang disintesis pada konsentrasi alginate yang relatif tinggi (Gambar 4.29) memungkinkan terjadinya kesulitan dalam interpretasi data karena puncak alginate dapat menjadi cukup dominan sehingga pergeseran puncak tidak terlalu jelas terlihat. Pada konsentrasi alginate yang relatif rendah, puncak-puncak yang terdapat pada spektra FTIR cenderung lebih tajam.

Jika mekanisme sintesis nanopartikel Au yang dipelajari ini melibatkan pembentukan radikal alginate, dan terbentuk gugus alkohol dan keton yang baru, maka hal ini dapat dikonfirmasi berdasarkan spektra FTIR. Secara teoritis, pembentukan gugus keton dapat dilihat dari pergeseran pada daerah sekitar 1500 – 1600 cm^{-1} yang karakteristik untuk gugus karbonil menjadi sekitar 1600 – 1700 cm^{-1} . Pada percobaan yang menggunakan alginate dengan konsentrasi yang rendah (0,075 % b/v), pergeseran puncak pada daerah gugus karbonil yang terjadi adalah dari 1591 cm^{-1} menjadi 1639,5 cm^{-1} (Gambar 4.30). Data tersebut masih belum kuat untuk dapat dijadikan konfirmasi pembentukan keton, karena puncak pada daerah sekitar 1700 cm^{-1} tidak terlihat.

Pengujian FTIR pada beberapa variasi waktu (Gambar 4.31) memperlihatkan pergeseran gugus-gugus fungsi yang terlibat dalam proses reduksi maupun stabilisasi telah terjadi dalam waktu yang cukup singkat yaitu 15 detik (pada daya irradiasi 80% dari daya total). Dengan meningkatnya waktu irradiasi, pembentukan puncak-puncak tertentu makin intensif, meskipun penjelasan atas hal tersebut tidak kuantitatif. Secara kualitatif dapat dilihat bahwa pada detik ke-15 pembentukan nanopartikel Au telah berjalan mengakibatkan perubahan pada struktur alginate, dan perubahan tersebut berjalan secara konsisten dengan berjalannya waktu. Dengan demikian, spektra FTIR pada Gambar 4.31 tersebut mengkonfirmasi spektra pada Gambar 4.29 dan 4.30 yang menjelaskan spektra pada satu kondisi waktu tertentu.

Berdasarkan Gambar 4.31 terdapat pergeseran lain yang terjadi, yaitu pada daerah uluran -C-O- sekitar 1020-1150 cm^{-1} yang karakteristik untuk alginate, menjadi bilangan gelombang yang sedikit lebih besar. Pergeseran ini diduga

merupakan akibat dari pemutusan ikatan glikosida, seperti yang terjadi pada proses degradasi alginat oleh irradiasi sinar gamma (El-Mohdy, 2013). Hal ini diperkuat dengan menghilangnya puncak pada daerah sekitar 936 cm^{-1} yang karakteristik untuk ikatan glikosida (Gambar 4.31 bawah). Karena hasil pengujian FTIR tidak menunjukkan adanya keton, maka dimungkinkan bahwa sisa radikal yang terbentuk setelah pemutusan ikatan glikosida akan bereaksi lagi dengan radikal $\text{OH}\cdot$ atau $\text{H}\cdot$ menghasilkan gugus alkohol yang baru.



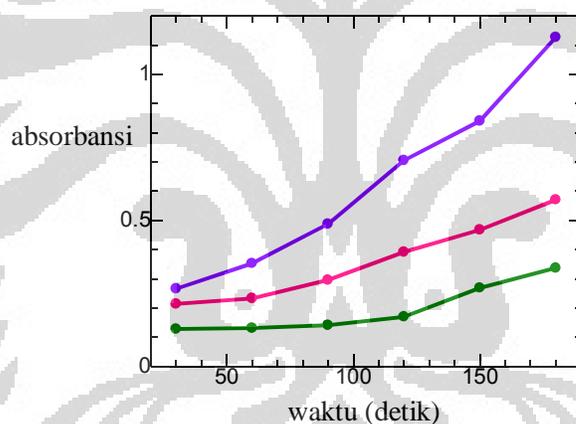
Gambar 4.31 Spektra FTIR untuk alginat (biru) dan Au/alginat pada berbagai variasi waktu (15-60 detik, dari atas ke bawah)

Jika dibandingkan dengan spektrum untuk alginat, puncak $-\text{OH}$ (sekitar $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$) relatif tidak menunjukkan pergeseran yang berarti namun dapat dilihat bahwa spektra Au/alginat membentuk puncak yang lebih tajam dibandingkan dengan puncak pada spektrum alginat, dengan nilai absorbansi maksimum yang bergeser ke arah nilai bilangan gelombang yang lebih besar. Pola semacam ini juga didapatkan pada penelitian yang dilakukan oleh Gao *et.al.* (2014) yang mempelajari glukomanan sebagai reduktor dan penstabil untuk

nanopartikel Au. Fenomena tersebut mengindikasikan terjadinya pemutusan ikatan hidrogen sehingga $-OH$ bebas yang dihasilkan dapat lebih mudah berinteraksi koordinasi dengan prekursor Au dan selanjutnya terjadi reaksi reduksi membentuk *nucleation site* untuk reaksi reduksi berikutnya, sehingga pada akhirnya terbentuk nanopartikel Au. Pemutusan ikatan hidrogen tersebut juga mengakibatkan pergeseran puncak ke arah bilangan gelombang yang lebih besar atau energi yang lebih besar karena densitas elektron semakin terkonsentrasi pada ikatan $-OH$ dan tidak bergeser ke arah ikatan hidrogen.

Puncak pada daerah karbonil juga mengalami pergeseran yang cukup jelas yaitu puncak untuk alginat pada daerah sekitar 1590 cm^{-1} bergeser menjadi $1633,9\text{ cm}^{-1}$, mengindikasikan terjadinya interaksi antara gugus karbonil dengan prekursor logam. Selain itu dengan adanya reaksi dengan prekursor logam, puncak pada $1409,5\text{ cm}^{-1}$ yang karakteristik untuk anion karboksilat menghilang dan digantikan dengan puncak pada daerah sekitar 1374 cm^{-1} yang lebar dan dengan intensitas yang cukup tinggi. Puncak pada $1409,5\text{ cm}^{-1}$ diperkirakan masih ada namun dimungkinkan mengalami tumpang-tindih sehingga tertutup oleh puncak yang lebih lebar. Pergeseran tersebut dapat dimungkinkan oleh adanya interaksi antara anion karboksilat dengan prekursor logam (dan nanopartikel logam, jika reaksi reduksi telah sempurna). Karena pergeseran tersebut ke arah energi yang lebih rendah maka hal itu sesuai dengan prediksi pembentukan interaksi antara anion karboksilat dengan prekursor logam/nanopartikel logam karena interaksi tersebut menggeser densitas elektron ke arah logam. Intensitas puncak yang cukup lebar mengindikasikan terbentuknya interaksi dalam jumlah yang banyak. Hal ini mungkin dapat disebabkan oleh bertambahnya gugus yang mengikat logam. Jika dilihat dari puncak sekitar 1320 cm^{-1} (yang merupakan puncak untuk tekukan (*bending*) $-OH$) yang tidak terlihat lagi karena tertutup oleh puncak yang lebar, maka dapat diduga bahwa gugus yang bertambah adalah gugus alkohol. Dengan demikian dapat diprediksikan bahwa radikal alginat yang terbentuk akibat pemutusan ikatan glikosida akan bereaksi dengan radikal $OH\cdot$ atau $H\cdot$ menghasilkan alkohol. Hal ini juga didukung oleh intensitas puncak pada daerah $-OH$ (sekitar $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$) yang semakin meningkat dengan makin lamanya waktu irradiasi.

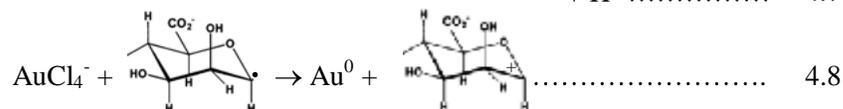
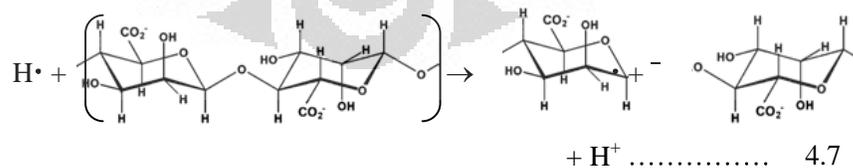
Menurut Hoppe *et.al.* (2006) yang mempelajari reaksi reduksi prekursor Ag dengan polivinilklorida (PVP), pembentukan radikal dari polimer tersebut dapat diprediksikan dari meningkatnya efek retardasi dalam kinetika reaksi dengan menurunnya konsentrasi polimer, yang diperlihatkan oleh meningkatnya waktu induksi. Dengan menganalogikan alginat sebagai polimer PVP yang juga berperan sebagai pereduksi, maka pembentukan radikal alginat tersebut juga dapat diprediksikan dari kurva intensitas puncak SPR pada variasi waktu untuk melihat pola waktu induksi pada berbagai konsentrasi alginat. Gambar 4.32 menunjukkan bahwa pada konsentrasi alginat yang lebih rendah, dibutuhkan waktu induksi yang lebih lama. Hal ini diduga disebabkan oleh laju pembentukan radikal alginat yang lebih lama. Data pada Gambar 4.32 tersebut mendukung prediksi bahwa mekanisme pembentukan nanopartikel Au dalam percobaan ini melalui reaksi reduksi dengan radikal alginat.



Gambar 4.32 Kurva hubungan antara absorbansi puncak SPR nanopartikel Au/alginat dengan waktu pada konsentrasi alginat 0,125%, 0,25% dan 0,375% b/v dari bawah ke atas

Meskipun daya iradiasi gelombang mikro jauh lebih rendah dibandingkan dengan sinar gamma, namun penelitian sebelumnya juga melaporkan bahwa gelombang mikro memiliki energi yang cukup untuk menghasilkan radikal OH• atau H• dari molekul air (Vargas-Hernandez *et.al.*, 2010). Pada penelitian tersebut digunakan daya iradiasi yang lebih tinggi dari daya yang digunakan dalam percobaan ini, yaitu 1000 W, sehingga radikal yang dihasilkan cukup banyak serta mencukupi untuk sintesis nanopartikel Au tanpa dibutuhkan suatu pereduksi.

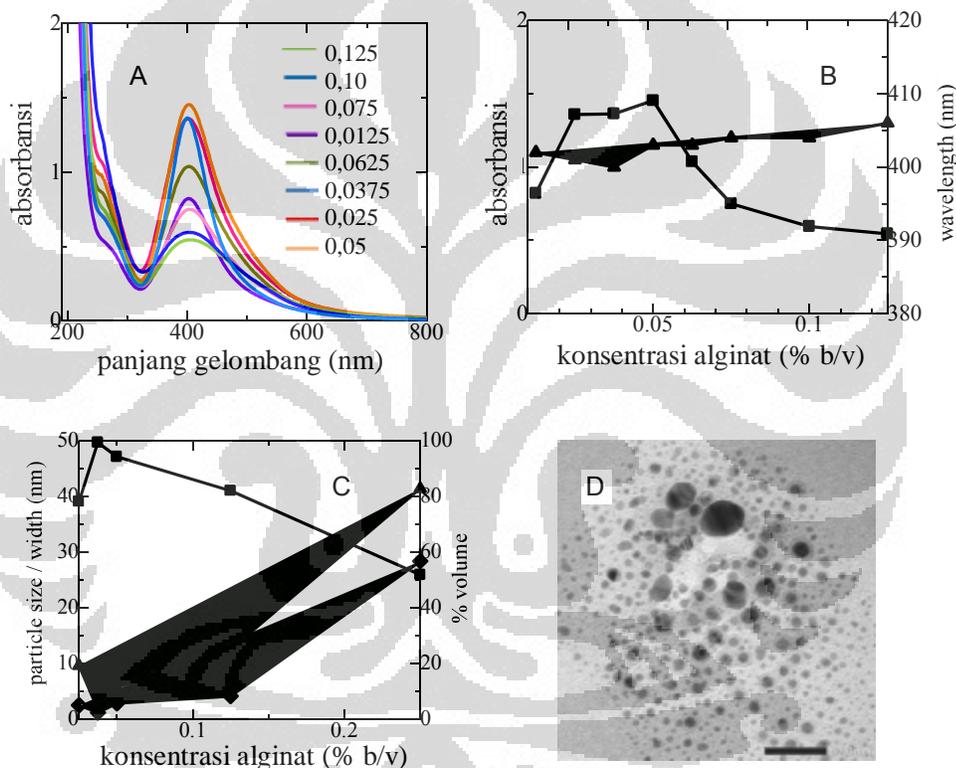
Berdasarkan karakterisasi FTIR dan SPR di atas, dapat dijelaskan kemungkinan mekanisme reduksi dan stabilisasi partikel dengan alginat sebagai berikut. Tahapan pertama adalah interaksi antara oksigen dalam gugus karboksil maupun hidroksil alginat dengan AuCl_4^- membentuk suatu kompleks, yang ditunjukkan oleh pergeseran bilangan gelombang untuk gugus karboksil dan hidroksil. Tahapan kedua adalah pemutusan ikatan glikosida alginat membentuk radikal yang reaktif. Radikal alginat tersebut dapat terbentuk oleh reaksi antara alginat dengan radikal $\text{OH}\cdot$ atau $\text{H}\cdot$ yang dihasilkan dari pemecahan molekul air akibat radiasi dengan gelombang mikro. Namun karena radiasi gelombang mikro relatif rendah, pembentukan radikal $\text{OH}\cdot$ atau $\text{H}\cdot$ tidak sama intensifnya jika radiasi yang digunakan adalah sinar gamma. Tahapan ketiga adalah terjadinya reduksi AuCl_4^- menjadi Au^0 oleh radikal alginat, yang ditunjukkan oleh adanya spektra SPR yang karakteristik untuk nanopartikel Au. Pembentukan radikal dari air dan reaksi reduksi prekursor logam oleh radikal alginat dituliskan dalam persamaan 4.6 – 4.10. Tahapan yang keempat adalah stabilisasi nanopartikel yang melibatkan penataan molekul alginat pada permukaan nanopartikel Au. Pelapisan alginat tersebut menyediakan halangan sterik untuk menghambat terjadinya kontak antar nanopartikel Au yang berdekatan. Pelapisan yang tidak seragam dapat menyebabkan stabilisasi yang tidak efektif. Stabilisasi yang tidak efektif tersebut dapat dilihat dari membesarnya ukuran partikel maupun melebarnya distribusi ukuran partikel, yang dapat dilihat dari pengujian PSA, pergeseran spektra SPR maupun hasil pengujian dengan TEM. Proses destabilisasi nanopartikel akan dibahas lebih lanjut dalam sub-bab berikutnya.



menunjukkan bahwa distribusi ukuran partikel relatif sempit dan pembentukan agregat yang besar tidak terjadi.

4.3.1 Pengaruh konsentrasi alginat

Gambar 4.34 memperlihatkan pengaruh konsentrasi alginat terhadap karakteristik nanopartikel Ag yang dihasilkan. Karena alginat berperan sebagai pereduksi sekaligus penstabil maka konsentrasi alginat yang berbeda juga menunjukkan kemampuan yang berbeda dalam kedua fungsi tersebut.



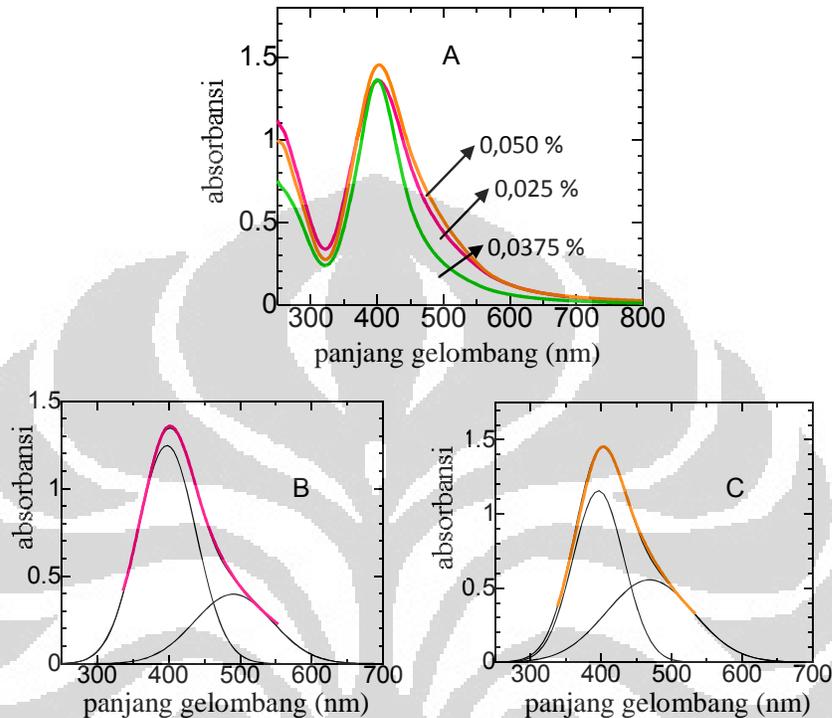
Gambar 4.34 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai konsentrasi alginat. $[Ag^+] = 0,50$ mM. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (▲) dan absorbansi (■) dengan konsentrasi alginat. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (▲), % volume (■), dan lebar puncak (◆) dengan konsentrasi alginat untuk nanopartikel Ag. D. Hasil uji TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada konsentrasi alginat 0,25 % b/v (*scale bar* = 50,0 nm)

Berbagai penelitian menunjukkan bahwa dalam kasus dimana polimer bertindak sebagai *capping agent* untuk nanopartikel, semakin tinggi konsentrasi polimer maka semakin besar efek penghambatan terhadap aglomerasi nanopartikel. Dengan demikian stabilisasi nanopartikel dapat berjalan dengan baik (Hoppe *et.al.*, 2006). Jika polimer tersebut juga berperan sebagai pereduksi, maka konsentrasi polimer dapat mempengaruhi kemampuan reduksi garam prekursor logam, yang pada akhirnya menentukan efisiensi sintesis nanopartikel.

Pada percobaan ini, konsentrasi alginat sebesar 0,0125 % b/v sudah mampu menghasilkan nanopartikel Ag dalam jumlah yang signifikan, sebagaimana terlihat dari absorbansi yang ditunjukkan dalam spektra SPR (Gambar 4.34 A). Namun absorbansi yang dihasilkan masih relatif lebih kecil dibandingkan dengan jika digunakan konsentrasi alginat yang lebih besar, misalnya 0,025 % b/v dan 0,0375 % b/v. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut yaitu bahwa makin besar konsentrasi alginat berarti makin banyak gugus pereduksi yang dapat bereaksi dengan garam prekursor logam. Pada konsentrasi alginat sebesar 0,025 % b/v dan 0,0375 % b/v, absorbansi yang diperoleh sangat tinggi, yang mengindikasikan banyaknya nanopartikel yang terbentuk.

Jika dibandingkan antara lebar puncak pada konsentrasi alginat sebesar 0,0125 %, 0,025 % dan 0,0375 % b/v, maka terlihat bahwa pada konsentrasi alginat 0,0125 % b/v dan 0,025 % b/v puncak lebih lebar dibandingkan pada konsentrasi alginat sebesar 0,0375 % b/v (Gambar 4.35 A). Puncak yang cukup lebar tersebut mengindikasikan bahwa polidispersitas ukuran cukup besar untuk konsentrasi alginat yang relatif lebih rendah. Selain itu dapat dimungkinkan bahwa bentuk partikel selain bulat juga ditemukan pada konsentrasi alginat yang rendah, sebagaimana terlihat dari hasil analisis Gaussian fitting yang memperlihatkan adanya dua buah puncak yaitu pada daerah sekitar 400 nm dan yang lainnya berada pada panjang gelombang yang lebih besar, yaitu sekitar 490 – 500 nm (Gambar 4.35 B dan C). Kenaikan konsentrasi alginat menjadi 0,0375 % b/v tidak memberikan kenaikan absorbansi yang signifikan dibandingkan dengan konsentrasi 0,025 % b/v, namun puncak spektra SPR pada konsentrasi alginat 0,0375 % b/v lebih sempit daripada konsentrasi alginat 0,025 % b/v dan tidak mengandung komponen puncak pada panjang gelombang sekitar 500 nm. Hal ini

menunjukkan bahwa konsentrasi alginat yang cukup tinggi dapat menjadi penstabil yang lebih baik karena dapat memberikan efek sterik yang lebih besar.



Gambar 4.35 A. Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai konsentrasi alginat. Hasil analisis Gaussian fitting untuk konsentrasi alginat 0,025% b/v (B) dan 0,050% b/v (C)

Dengan meningkatnya konsentrasi alginat menjadi 0,050 % b/v, absorbansi makin tinggi namun melebar pada panjang gelombang yang besar. Hal ini mengindikasikan polidispersitas yang relatif lebih besar dibandingkan dengan pada konsentrasi 0,0375 % b/v. Jika dibandingkan dengan konsentrasi alginat 0,025 % b/v, puncak pertama memiliki panjang gelombang lebih kecil namun absorbansi yang lebih rendah, sedangkan pada panjang gelombang yang lebih besar, absorbansinya lebih tinggi. Berdasarkan data tersebut dapat diprediksikan bahwa pada konsentrasi alginat 0,050 % b/v kandungan nanopartikel dengan ukuran yang besar dan bentuk partikel selain bulat lebih besar dibandingkan pada konsentrasi 0,025 % b/v.

Kenaikan konsentrasi alginat hingga menjadi 0,25 % b/v menyebabkan absorbansi turun pada kedua buah puncak namun lebar puncak yang kedua lebih besar. Pada konsentrasi alginat yang lebih tinggi lagi absorbansi makin menurun dengan meningkatnya konsentrasi, seperti yang dijumpai dalam sintesis nanopartikel Au (sub-bab 4.2.2). Di sisi lain, terjadi pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang lebih besar, berbeda halnya dengan yang terjadi dalam sintesis nanopartikel Au. Pola perubahan absorbansi dan pergeseran panjang gelombang tersebut diilustrasikan dengan jelas pada Gambar 4.34 B.

Meskipun dapat diduga bahwa penurunan absorbansi disebabkan oleh kontribusi absorpsi radiasi oleh alginat, dan pergeseran panjang gelombang disebabkan oleh meningkat atau menurunnya kekuatan interaksi antara nanopartikel Ag dan alginat, namun pembentukan agregat juga dapat dimungkinkan terjadi dalam kasus ini. Pengujian ukuran partikel menunjukkan bahwa pada konsentrasi alginat yang makin tinggi ukuran maupun polidispersitas makin meningkat (Gambar 4.34 C). Hal ini mengindikasikan bahwa mekanisme pertumbuhan partikel tidak hanya melibatkan proses *coalescence*, namun juga Ostwald ripening, khususnya pada permukaan yang dilapisi alginat dengan ketebalan yang tidak terlalu besar. Dengan demikian meskipun alginat telah melapisi permukaan nanopartikel yang terbentuk, namun nanopartikel yang berada di dekatnya tetap dapat menembus lapisan tipis alginat tersebut, dan membentuk agregat partikel berukuran besar.

Berdasarkan pengujian dengan TEM, dapat dilihat bahwa lapisan alginat menyelimuti kumpulan partikel Ag (Gambar 4.34 D). Hal ini menunjukkan bahwa antar molekul alginat saling terikat satu sama lain. Meskipun demikian hal ini tidak mampu menghalangi nanopartikel yang berdekatan untuk saling berinteraksi sehingga dihasilkan partikel berukuran cukup besar. Hal ini disebabkan oleh jumlah partikel yang terbentuk yang sangat banyak karena tingginya konsentrasi alginat sebagai pereduksi. Densitas partikel yang cukup besar tersebut dapat dilihat dengan jelas pada Gambar 4.34 D. Dengan demikian jarak antar partikel relatif kecil, sehingga kemungkinan untuk terjadinya interaksi makin besar. Faktor pendukung lainnya seperti pelapisan yang kurang merata akibat viskositas alginat

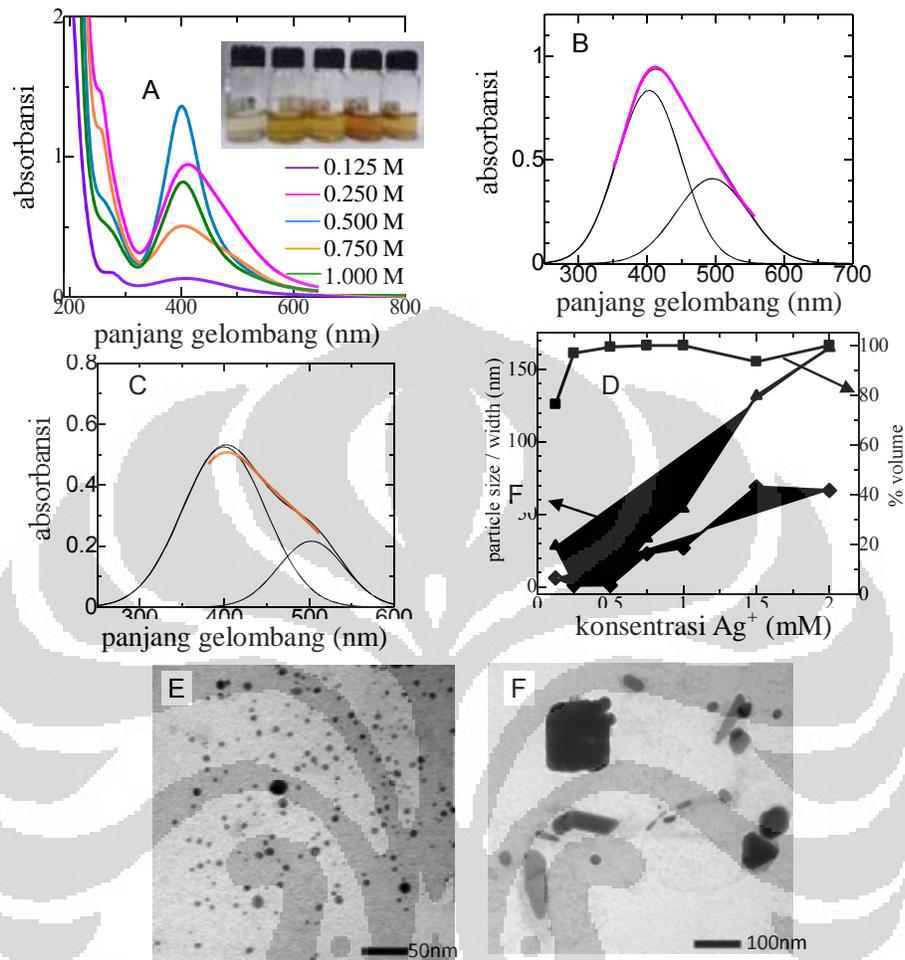
yang makin besar dengan makin tingginya konsentrasi, juga dimungkinkan dapat memberikan kontribusi terhadap pembentukan agregat.

4.3.2 Pengaruh rasio volume prekursor Ag/alginat

Secara umum, dengan meningkatnya rasio mol prekursor garam logam/polimer, maka ukuran partikel maupun polidispersitas semakin besar karena semakin banyak inti partikel yang terbentuk sehingga probabilitas terjadinya interaksi satu sama lain makin besar. Di samping itu fraksi nanopartikel yang tidak terselimuti oleh polimer juga makin besar dengan makin besarnya rasio tersebut, sehingga interaksi yang terjadi dapat menyebabkan terbentuknya agregat berukuran besar.

Pada percobaan ini rasio prekursor Ag/alginat dinyatakan sebagai rasio volume, dengan menjaga konsentrasi Ag^+ awal maupun alginat tetap konstan. Konsentrasi AgNO_3 dan alginat yang digunakan berturut-turut adalah 0,50 mM dan 0,0375 % b/v dengan volume total yang konstan sebesar 20 mL. Dengan mengatur kondisi sintesis pada pH tertentu, laju reaksi pembentukan nanopartikel Ag relatif lebih cepat dibandingkan dengan Au (sub-bab 4.2.1). Hal ini dapat dilihat dari absorbansi spektra SPR yang relatif lebih tinggi pada kondisi waktu sintesis yang sama.

Gambar 4.35 A (inset) menunjukkan koloid nanopartikel Ag yang disintesis pada berbagai variasi rasio volume Ag^+ /alginat. Perubahan warna koloid tersebut menjelaskan pengaruh rasio tersebut terhadap efektivitas pembentukan nanopartikel Ag serta karakteristik nanopartikel yang dihasilkan. Pada rasio volume yang cukup kecil, yaitu 0,25 : 5, warna larutan tetap bening setelah diirradiasi selama 2 menit, yang mengindikasikan bahwa pembentukan nanopartikel Ag tidak berjalan dengan efektif. Dengan meningkatnya rasio volume menjadi minimal sebesar 1 : 5, warna kuning dari larutan Ag terbentuk dengan jelas, namun dengan intensitas dan panjang gelombang yang berbeda, seperti yang akan dibahas dalam paragraf berikutnya.



Gambar 4.36 A. Spektra SPR Ag-NP yang disintesis dengan alginat pada berbagai rasio volume prekursor Ag/alginat. Inset : Koloid nanopartikel Ag (dari kiri ke kanan : 0,25:5 ; 0,5:5 ; 1:5 ; 1,5:5 ; 2:5). B. Kurva hubungan antara ukuran partikel (\blacktriangle), % volume (\blacksquare), dan lebar puncak (\blacklozenge) dengan rasio volume Ag^+ /alginat. Hasil Gaussian fitting untuk nanopartikel Ag dengan rasio volume prekursor Ag/alginat sebesar 1,5 : 5 (C) dan 2 : 5 (D). Hasil uji TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada rasio volume 1 : 5 (E) dan 5 : 5 (F) (konsentrasi Ag^+ awal 10^{-2} M dan alginat 0,15 % b/v, volume larutan 20 mL).

Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai rasio volume prekursor Ag/alginat terlihat pada Gambar 4.36 A. Rasio volume sebesar 0,25 : 5 tidak mampu menghasilkan nanopartikel Ag dalam jumlah signifikan sehingga hanya menghasilkan absorbansi yang sangat rendah pada daerah sekitar 409 nm dengan bentuk puncak yang sangat melebar. Dengan

meningkatnya rasio volume sebesar 0,5 : 5, terlihat puncak yang cukup tinggi pada panjang gelombang yang lebih pendek yaitu 403 nm dengan bentuk puncak yang cukup simetris. Hal ini berarti bahwa nanopartikel dapat dihasilkan pada kondisi tersebut dengan jumlah signifikan dan ukuran yang cukup kecil. Dengan meningkatnya rasio volume menjadi 1 : 5, panjang gelombang bergeser menjadi 400 nm dan absorbansi meningkat dengan tajam. Bentuk puncak yang dihasilkan juga cukup sempit yang menunjukkan monodispersitas yang cukup tinggi.

Pada rasio volume yang lebih tinggi, absorbansi pada daerah 400 nm berkurang, namun bentuk puncak menjadi melebar pada panjang gelombang yang relatif besar. Hasil analisis Gaussian *fitting* menunjukkan bahwa pada rasio 1,5:5 dan 2:5, puncak yang didapat merupakan gabungan dari dua buah puncak pada daerah 400 nm dan 464 nm (untuk rasio 1.5:5) serta 399 nm dan 502 nm (untuk rasio 2:5), seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 4.36 B dan C. Dengan mengasumsikan bahwa kedua buah puncak tersebut disebabkan oleh SPR transversal dan longitudinal dari nanopartikel berbentuk batang, maka bergesernya panjang gelombang puncak SPR longitudinal mengindikasikan makin besarnya aspek rasio (Hu *et.al.*, 2004, Tsutsui *et.al.*, 2011). Dengan demikian dapat diprediksikan bahwa makin besarnya konsentrasi AgNO₃ mendorong pertumbuhan ke satu arah tertentu sehingga membentuk satu sumbu yang memanjang. Penelitian sebelumnya melaporkan bahwa kenaikan konsentrasi AgNO₃ dapat menghasilkan nanopartikel Ag berbentuk kubus (Sun dan Xia, 2002).

Hasil analisis menggunakan PSA (Gambar 4.36 D) menunjukkan bahwa pada rasio volume sebesar 0,25 : 5, pembentukan nanopartikel Ag belum berjalan dengan efektif, sehingga molekul alginat relatif dominan dalam pembacaan ukuran partikel. Hal ini sesuai dengan puncak spektra SPR yang sangat rendah dan lebar. Dengan meningkatnya rasio volume menjadi 0,5 : 5, terlihat bahwa nanopartikel Ag dengan ukuran yang cukup kecil telah terbentuk dengan monodispersitas yang cukup tinggi, yang ditunjukkan oleh nilai % volume yang tinggi. Penurunan ukuran partikel dan peningkatan % volume semakin terlihat dengan meningkatnya rasio volume menjadi 1 : 5. Namun pada rasio volume yang lebih tinggi, ukuran partikel meningkat dengan tajam, dan % volume relatif tidak

berubah secara signifikan. Nilai % volume yang relatif konstan menunjukkan bahwa proses pertumbuhan berlangsung dengan laju yang relatif sama antar partikel. Dapat dimungkinkan bahwa telah terjadi proses *coalescence* membentuk suatu agregat besar atau bahkan bentuk partikel selain bulat. Hal ini juga didukung oleh spektra SPR yang memperlihatkan puncak pada daerah panjang gelombang di atas 600 nm.

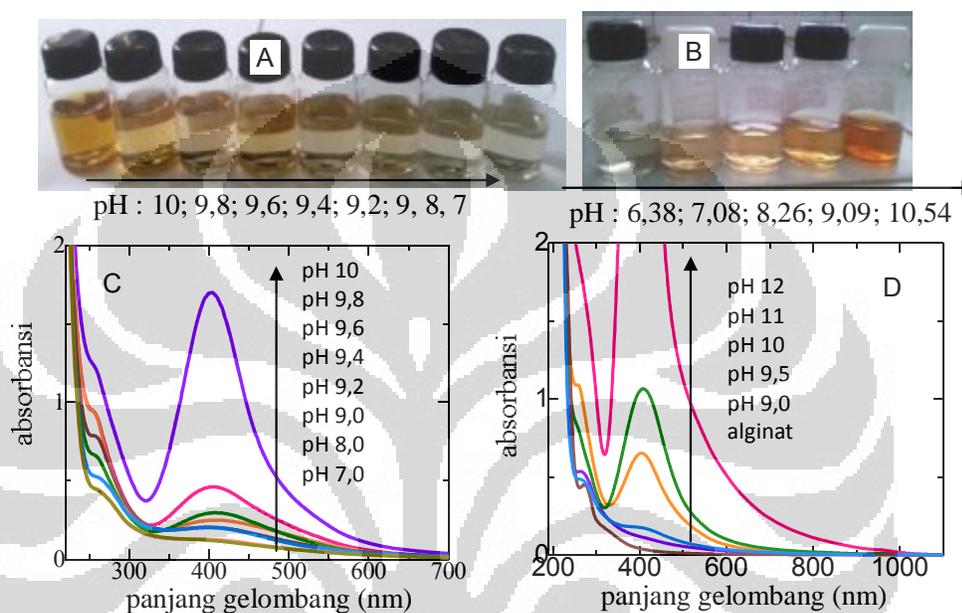
Hasil pengujian morfologi nanopartikel Ag dengan TEM memperlihatkan bahwa pada kondisi sintesis dengan rasio volume Ag⁺/alginat sebesar 1 : 5, nanopartikel Ag tersebar merata dengan ukuran yang relatif kecil dan hampir seragam, namun beberapa di antaranya membentuk agregat (Gambar 4.36 E). Pada rasio volume Ag⁺/alginat yang lebih besar lagi yaitu, 5 : 5, terlihat bahwa bentuk partikel yang diperoleh sangat beragam (Gambar 4.36 F). Sebagian partikel membentuk kubus dengan ukuran yang sangat besar, sebagian membentuk bulat, sebagian membentuk batang, dan beberapa di antaranya membentuk prisma segitiga dan kubus yang *truncated*. Dapat diperkirakan bahwa laju pertumbuhan untuk kondisi eksperimen tersebut relatif cepat dan tidak terkendali karena rasio konsentrasi penstabil/prekursor logam yang cukup kecil.

Berdasarkan pengujian pengaruh konsentrasi prekursor Ag dan alginat, maka dapat disimpulkan bahwa konsentrasi prekursor Ag dan alginat yang optimum berturut-turut adalah 0,50 mM dan 0,075 % b/v. Pengertian kondisi optimum dalam hal ini adalah ukuran partikel yang kecil (< 5 nm) dan monodispersitas yang tinggi (% volume > 90%).

4.3.3 Pengaruh pH

Seperti halnya dalam sintesis nanopartikel Au, pH juga berpengaruh terhadap efektivitas serta karakteristik nanopartikel Ag yang dihasilkan. Dengan menguji pH dalam rentang 7 hingga 10, terlihat bahwa efektivitas sintesis nanopartikel Ag hanya terlihat pada pH tinggi atau suasana basa, dan pembentukan nanopartikel Ag makin meningkat dengan meningkatnya pH. Hal ini dapat diamati secara visual seperti yang terlihat pada Gambar 4.37 A. Pada pH 7 dan 8 tidak terlihat adanya perubahan warna larutan, yang berarti bahwa pembentukan nanopartikel Ag tidak signifikan pada kondisi tersebut. Pola ini

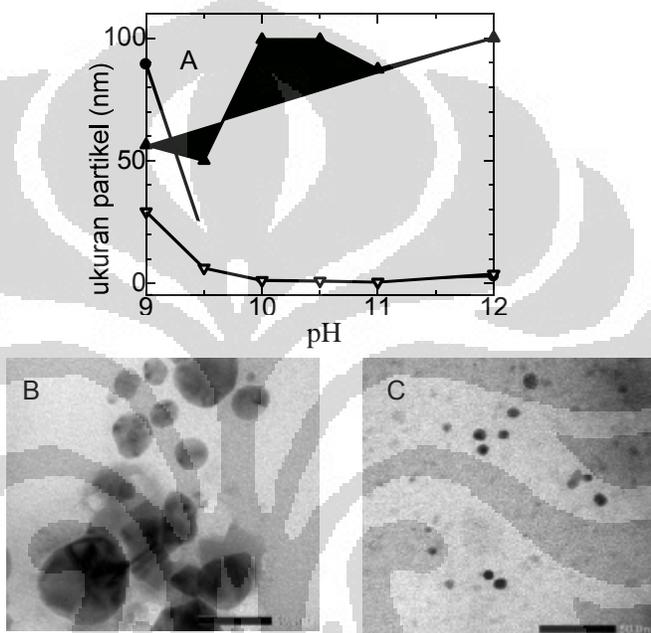
berbeda dengan pola yang ditemukan pada sintesis nanopartikel Au (sub-bab 4.2.4) yang memperlihatkan bahwa nanopartikel Au dapat dihasilkan dalam rentang pH yang cukup lebar, namun dengan karakteristik produk yang berbeda. Perbedaan pola tersebut juga menunjukkan bahwa sintesis nanopartikel Au dan Ag dimungkinkan berjalan melalui mekanisme yang berbeda.



Gambar 4.37 Larutan koloid nanopartikel Ag pada berbagai variasi pH. Rasio prekursor/alginate = 1:5 (A) dan 2:5 (B). C dan D. Spektra SPR nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginate pada berbagai pH untuk Gambar A dan B

Pada percobaan sebelumnya telah dilakukan pengujian pada pH 2,89 ; 5,26 dan 6,38 namun larutan Ag^+ yang telah ditambahkan dengan alginate tetap bening dan tidak terjadi perubahan warna, yang mengindikasikan bahwa pH asam tidak memungkinkan terbentuknya nanopartikel Ag. Pada pH yang lebih tinggi yaitu 7,08; 8,26; 9,09 dan 10,54, terjadi perubahan warna secara gradual dari bening sampai kuning kecoklatan sesuai dengan urutan meningkatnya kebasaaan. Perubahan warna yang tipis pada pH 7,08 dan 8,26 menunjukkan belum efektifnya pembentukan nanopartikel Ag, tetapi dengan berjalannya waktu, reaksi terus berjalan sehingga membentuk warna kuning kecoklatan yang tipis (Gambar 4.37 B). Meskipun demikian hal ini tetap menunjukkan bahwa kondisi pH tersebut kurang efisien untuk diaplikasikan dalam sintesis. Hasil yang diperoleh

ini sedikit berbeda dengan yang ditampilkan dalam Gambar 4.37 A. Perbedaan tersebut dikarenakan percobaan ini dilakukan pada kondisi konsentrasi Ag^+ yang cukup tinggi yaitu 2,50 mM dan konsentrasi alginat awal sebesar 0,125 % b/v. Dengan menggunakan konsentrasi Ag^+ yang relatif lebih kecil, yaitu 0,50 mM, dan konsentrasi alginat awal sebesar 0,0375 % b/v, sintesis nanopartikel Ag hanya dapat berjalan pada kondisi yang sangat basa, yaitu pada pH di atas 9.



Gambar 4.38 A. Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (▲), dan lebar puncak (▽) dengan pH untuk nanopartikel Ag. Hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Ag yang disintesis pada pH 9 (B) dan pH 12 (C) (*scale bar* = 50,0 nm)

Pengujian dengan spektrofotometri menunjukkan bahwa pada pH 10 absorbansi terlihat sangat tinggi yang menunjukkan bahwa kuantitas nanopartikel Ag yang dihasilkan sangat besar (Gambar 4.37 C). Perbedaan absorbansi pada pH 10 dan pada pH yang lebih kecil terlihat sangat kontras. Selain perbedaan absorbansi, juga terdapat perbedaan dalam hal panjang gelombang puncak SPR dan lebar puncak. Dengan makin menurunnya pH, maka absorbansi makin menurun pula, diikuti dengan pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang lebih besar, dan puncak yang dihasilkan makin melebar. Berdasarkan spektra tersebut dapat diduga bahwa ukuran partikel yang dihasilkan makin besar dengan

berkurangnya pH. Hal ini mirip dengan yang diperoleh dalam sintesis nanopartikel Au.

Pada pH yang lebih besar, yaitu pH 11 dan 12, laju pembentukan nanopartikel sangat cepat sehingga dalam waktu 1 menit, telah terjadi perubahan warna yang signifikan, bahkan menjadi coklat pekat untuk pH 12. Pada pH 12, intensitas puncak SPR yang diperoleh sangat tinggi, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.37 D. Hal ini seolah berlawanan dengan hasil yang diperoleh pada sintesis nanopartikel Au, yang menunjukkan bahwa laju pembentukan nanopartikel lebih cepat pada kondisi yang relatif lebih asam, yaitu pH 4 (sub-bab 4.2.3). Namun hal ini dapat dijelaskan bahwa laju pembentukan dan pertumbuhan nanopartikel pada pH yang lebih rendah sebenarnya cukup tinggi, sehingga antara partikel yang berdekatan akan membentuk agregat, dan makin lama ukuran agregat makin besar karena interaksi antar partikel makin banyak. Ukuran agregat yang cukup besar serta distribusi ukuran yang sangat heterogen menjadikan kurva sangat melebar. Absorbansi yang sangat rendah atau warna koloid yang relatif bening dapat dimungkinkan dari berkurangnya kontribusi SPR dari nanopartikel Ag serta meningkatnya absorpsi alginat pada daerah UV. Hal ini dapat dikonfirmasi berdasarkan pengujian ukuran partikel serta pengujian morfologi partikel menggunakan TEM, sebagaimana yang akan dibahas dalam paragraf berikutnya.

Hasil yang diperoleh dalam percobaan ini mengindikasikan bahwa gugus $-O^-$ dan COO^- yang dominan pada pH tinggi sangat berperan dalam pembentukan nanopartikel Ag. Penelitian yang dilakukan oleh Amaladhas *et.al.* (2012) menggunakan biomolekul dari ekstrak *Cassia angustifolia* sebagai pereduksi dan penstabil untuk nanopartikel Ag juga menunjukkan bahwa dalam pH basa pembentukan nanopartikel Ag berjalan dengan seketika. Dalam penelitian tersebut dikatakan bahwa gugus $-COO^-$ berperan dalam stabilisasi nanopartikel yang dibuktikan oleh stabilitas nanopartikel yang lebih tinggi pada pH basa. Selain stabilitas yang lebih tinggi, kenaikan pH dalam percobaan tersebut juga berpengaruh terhadap ukuran partikel. Ukuran nanopartikel Ag pada pH 11 lebih rendah (21,6 nm) dibandingkan yang disintesis pada pH 6 (42,4 nm), yang

disebabkan oleh reduksi yang seketika, sehingga nanopartikel Ag yang terbentuk tidak memiliki kesempatan untuk membentuk kluster (Amaladhas *et.al.*, 2012).

Pada pH sebesar 9 (Gambar 4.37 D), terlihat bahwa puncak SPR pada daerah sekitar 400 nm belum terbentuk, namun terjadi pergeseran dalam spektra UV jika dibandingkan dengan spektra UV untuk alginat. Puncak yang karakteristik untuk alginat pada panjang gelombang sekitar 272 nm bergeser ke panjang gelombang yang lebih pendek yaitu 263,5 nm dan dengan absorbansi yang lebih tinggi, yaitu dari 0,447 menjadi 0,536. Hal ini mengindikasikan terbentuknya interaksi yang lebih kuat, sehingga dibutuhkan energi yang lebih tinggi untuk terjadinya transisi elektron. Dapat dipastikan bahwa pergeseran puncak tersebut bukan disebabkan oleh ionisasi gugus hidroksil maupun karboksil, karena ionisasi tersebut akan menghasilkan pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih besar (*red-shift*). Karena dalam sistem yang dipelajari hanya terdapat alginat dan AgNO₃, maka dimungkinkan terjadi interaksi kimia antara kedua senyawa tersebut, yaitu pembentukan kompleks antara Ag⁺ dengan gugus tertentu dalam alginat yang dapat berperan sebagai donor elektron. Interaksi antara atom oksigen dalam gugus hidroksil dan karboksil dengan Ag⁺ menyebabkan elektron bebas dalam atom oksigen terikat lebih kuat sehingga transisi $n \rightarrow \pi^*$ hanya dapat berjalan pada energi yang lebih tinggi.

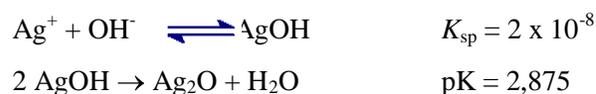
Berdasarkan pengujian ukuran partikel (Gambar 4.38 A), didapatkan bahwa pada pH 9, pembentukan nanopartikel tidak efektif, yang ditunjukkan oleh ukuran partikel yang cukup besar. Terdapat beberapa kemungkinan yang digunakan untuk menjelaskan besarnya ukuran partikel tersebut. Kemungkinan pertama, partikel berukuran besar tersebut merupakan partikel alginat atau ion-ion Ag⁺ dan/atau partikel Ag yang tertutup oleh lapisan alginat yang cukup tebal. Kemungkinan yang kedua, partikel berukuran besar tersebut merupakan agregat nanopartikel Ag yang terbentuk akibat banyaknya ikatan hidrogen antar molekul alginat yang mendorong partikel Ag yang terlapisi alginat makin mudah untuk saling berinteraksi. Dengan meningkatnya pH, kuantitas ikatan hidrogen berkurang dan kemungkinan terjadinya interaksi juga berkurang, sehingga pembentukan nanopartikel berukuran kecil berjalan dengan baik. Hal ini diperlihatkan oleh adanya spektra SPR pada daerah sekitar 400 nm yang makin

tinggi dengan lebar yang makin sempit. Hal ini menunjukkan kuantitas nanopartikel berukuran kecil yang makin meningkat, dan ukuran partikel yang makin seragam. Selain itu, dilihat dari nilai % volume maupun lebar puncak, rentang pH 10 sampai 12 terlihat cukup efektif menghasilkan nanopartikel Ag dengan ukuran yang cukup kecil dan dengan keseragaman yang tinggi.

Hasil pengujian dengan TEM menunjukkan bahwa pada pH 9 molekul alginat saling berdekatan satu sama lain membentuk agregat, dan partikel Ag (termasuk ion-ion Ag^+ yang belum tereduksi) terjebak di dalamnya. Partikel tersebut dapat saling berinteraksi dengan sesamanya membentuk ukuran partikel yang lebih besar (Gambar 4.38 B). Dengan berjalannya waktu, nanopartikel Ag yang terbentuk semakin banyak dan karena terjebak dalam struktur alginat, maka akan membentuk kluster yang cukup besar. Hal ini berbeda sekali dengan yang diperoleh pada pH 12, yaitu bahwa pada kondisi ini reaksi reduksi berjalan dengan cukup cepat sehingga ukuran partikel yang didapatkan cukup kecil (Gambar 4.38 C). Partikel yang terbentuk terpisah dengan baik karena interaksi antar molekul alginat relatif tidak terlalu kuat. Hal ini disebabkan oleh adanya tolakan antar muatan negatif dari COO^- yang lebih besar pada pH yang lebih basa. Jika dibandingkan dengan pH 10 atau 11, lapisan muatan negatif pada pH 12 lebih tebal sehingga tolakan elektrostatis lebih besar. Hal ini mengakibatkan jarak antar partikel relatif berjauhan.

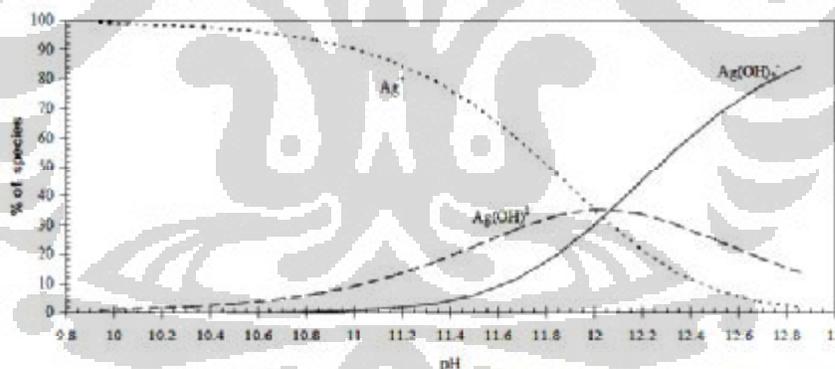
Hasil pengujian ukuran partikel dengan PSA dan hasil pengujian morfologi partikel dengan TEM tersebut mendukung asumsi bahwa sebelumnya bahwa pada pH yang relatif lebih rendah (≤ 9) pembentukan agregat cenderung terjadi, dan hal ini mirip dengan yang diperoleh pada sintesis nanopartikel Au, meskipun pada rentang pH yang berbeda dan dengan pola spektra SPR yang berbeda pula.

Pada pH tinggi konsentrasi OH^- juga cukup tinggi, sehingga terdapat kemungkinan OH^- tersebut bereaksi dengan Ag^+ menghasilkan padatan putih AgOH (yang kemudian berubah menjadi coklat karena terbentuknya Ag_2O), sesuai dengan persamaan kesetimbangan berikut. Namun dengan penambahan OH^- yang berlebihan, endapan tersebut dapat larut karena terbentuknya $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$.



Berdasarkan diagram pada Gambar 4.39 terlihat bahwa pada pH di atas 10, pembentukan AgOH mulai meningkat dan semakin besar hingga pH 12. Pada pH 11, $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ mulai terbentuk dan di atas pH 12, sebagian besar spesi Ag berada dalam bentuk $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$. Dengan demikian sintesis pada rentang pH 10 – 12 sangat memungkinkan untuk menghasilkan produk samping berupa AgOH dan Ag_2O . Karena pada pH 11 konsentrasi relatif AgOH lebih besar dibandingkan dengan pada pH 12, hal ini menjelaskan kurva ukuran partikel pada pH 11 yang berbentuk bimodal, dengan salah satu ukuran yang lebih besar dibandingkan ukuran pada pH 12.

Berdasarkan hasil pengujian spektrofotometri, tidak terlihat jelas adanya kenaikan ekstingsi latar belakang sehingga dapat diduga bahwa pembentukan AgOH dan Ag_2O tidak terlalu signifikan. Hal tersebut dapat disebabkan oleh laju reduksi Ag^+ menjadi Ag^0 yang berjalan dengan cukup cepat sehingga reaksi kesetimbangan dalam pembentukan AgOH bergeser ke arah kiri.



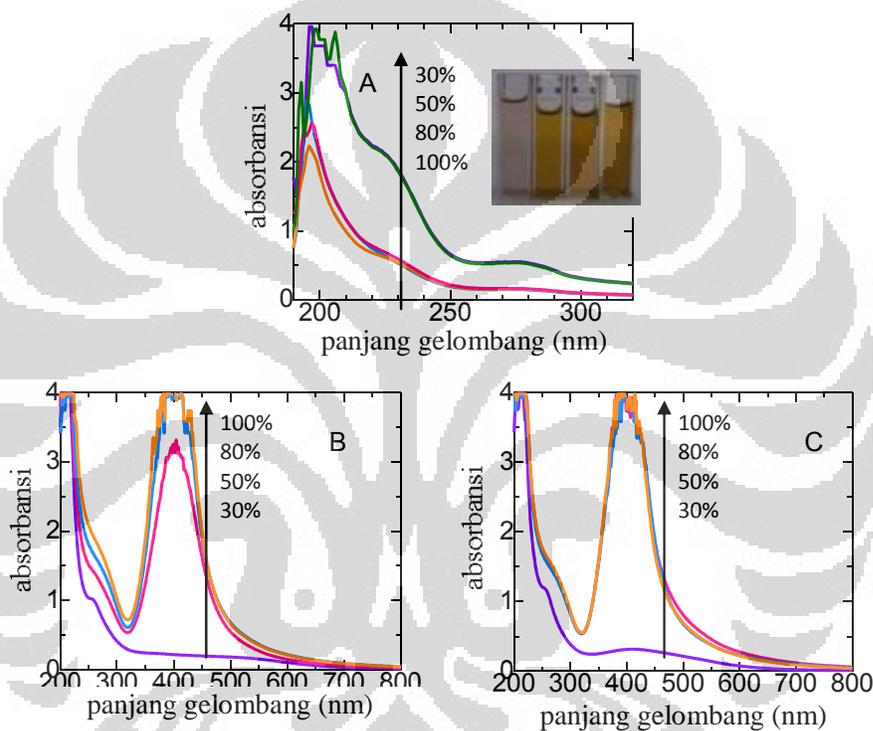
Gambar 4.39 % relatif spesi Ag dalam larutan OH^- , sebagai fungsi pH

4.3.4 Pengaruh daya irradiasi

Sebagaimana telah dijelaskan dalam sub bab 4.2.5 tentang pengaruh daya irradiasi terhadap sintesis nanopartikel Au, pola yang mirip juga ditemukan dalam sintesis nanopartikel Ag. Meningkatnya daya irradiasi mengakibatkan meningkatnya energi yang diabsorpsi oleh material (dalam hal ini adalah prekursor logam dan alginat). Dengan meningkatnya energi yang diabsorpsi maka

meningkat pula temperatur reaksi sehingga laju nukleasi semakin cepat dan ukuran partikel yang diperoleh makin kecil.

Gambar 4.40 A (inset) menunjukkan bahwa pada daya iradiasi sebesar 30% dari daya total, warna larutan koloid tetap bening meskipun reaksi telah berlangsung selama 2 menit. Hal ini menunjukkan bahwa daya iradiasi sebesar 30% tidak memberikan energi yang cukup untuk terjadinya reduksi Ag^+ , sehingga pembentukan nanopartikel Ag tidak berjalan dengan efektif.

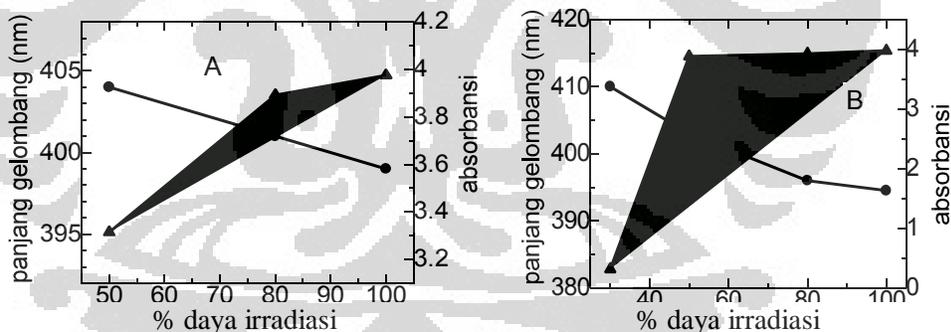


Gambar 4.40 A. Spektra UV untuk alginat (hijau) dan alginat setelah gelombang mikro pada berbagai variasi daya. Inset : Koloid nanopartikel Ag pada berbagai variasi daya iradiasi (dari kiri ke kanan, 30%, 50%, 80% dan 100% dari daya total 800 W). Spektra SPR untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat dengan rasio volume 2 : 5 (B) dan 1 : 5 (C), pada berbagai variasi daya iradiasi

Berdasarkan spektra UV untuk alginat yang mengalami pemanasan dengan gelombang mikro (Gambar 4.40 A) terlihat bahwa spektra alginat pada daya iradiasi sebesar 30% tidak mengalami perubahan dibandingkan dengan alginat sebelum iradiasi, khususnya pada daerah panjang gelombang 220 – 290 nm. Hal ini menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan struktur selama iradiasi

berlangsung. Pada daya irradiasi yang lebih tinggi, yaitu sebesar 50%, 80%, dan 100% dari daya total, perubahan spektra UV terlihat jelas yaitu menurunnya absorbansi dalam rentang panjang gelombang yang dipelajari. Hal ini mengindikasikan gugus fungsi tertentu dalam alginat yang mengalami penurunan kuantitas karena perubahan struktur.

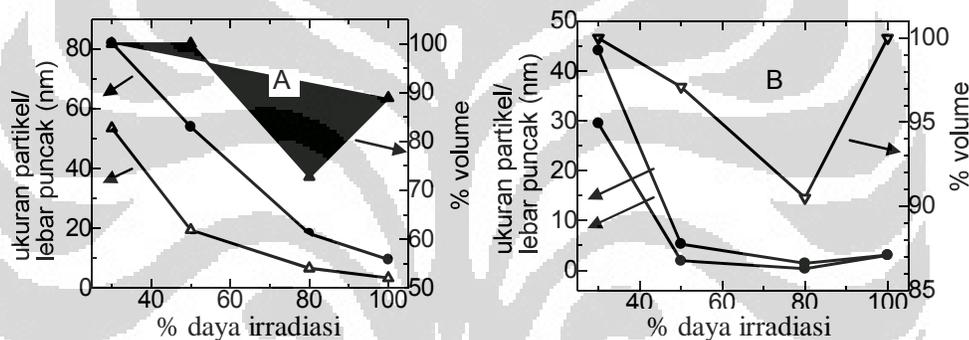
Berdasarkan pengujian spektrofotometri pada daerah sinar tampak untuk rasio prekursor logam : alginat 2 : 5, terlihat bahwa untuk daya sebesar 30% tidak terlihat adanya puncak SPR yang karakteristik untuk nanopartikel Ag yaitu pada daerah sekitar 400 nm (Gambar 4.40 B). Hal ini mengindikasikan bahwa tidak terjadi pembentukan nanopartikel Ag dalam jumlah yang signifikan. Indikasi tersebut didukung oleh data bahwa pada kondisi tersebut tidak terjadi perubahan spektra untuk alginat, yang menunjukkan bahwa alginat tidak mengalami reaksi dengan prekursor logam. Sebagaimana dapat diduga dari warna koloid, nanopartikel Ag dapat disintesis pada daya irradiasi yang lebih tinggi, yaitu $\geq 50\%$, yang ditunjukkan oleh terbentuknya puncak SPR pada daerah sekitar 400 nm. Intensitas puncak tersebut sangat tinggi, yang mengindikasikan kuantitas nanopartikel yang terbentuk sangat banyak.



Gambar 4.41 Kurva hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (▲) dengan % daya irradiasi untuk nanopartikel Ag pada rasio volume Ag^+ /alginat sebesar 2 : 5 (A) dan 1 : 5 (B)

Dengan mengatur rasio volume Ag^+ /alginat sebesar 1 : 5, terlihat bahwa pada kondisi daya sebesar 30 % dari daya total, puncak SPR untuk nanopartikel Ag terlihat signifikan, namun dengan panjang gelombang yang cukup besar, yaitu 410 nm, dan bentuk puncak yang sangat melebar (Gambar 4.40 C). Hal ini menunjukkan bahwa energi yang diabsorpsi relatif kecil sehingga laju nukleasi

menjadi lambat dan kecenderungan untuk mengalami pertumbuhan dengan laju yang berbeda makin besar. Hal ini mengakibatkan ukuran partikel yang terbentuk memiliki keseragaman yang rendah. Pada kondisi daya irradiasi yang cukup tinggi yaitu $\geq 50\%$, laju nukleasi yang tinggi ditunjukkan oleh pembentukan nanopartikel yang cukup cepat, dan untuk daya sebesar 100% pada waktu yang singkat, yaitu 1 menit, intensitas SPR yang diperoleh sangat tinggi. Jika diamati, spektra untuk daya irradiasi $\geq 50\%$, berhimpit pada panjang gelombang yang rendah hingga sekitar 450 nm, namun pada panjang gelombang yang lebih tinggi, terjadi pelebaran puncak untuk daya irradiasi sebesar 50%. Hal ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya daya irradiasi menjadi 80 dan 100%, keseragaman yang diperoleh relatif lebih tinggi.



Gambar 4.42 Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (△), dan lebar puncak (▲) dengan % daya irradiasi untuk nanopartikel Ag pada rasio volume Ag⁺/alginat 2 : 5 (A) dan 1 : 5 (B)

Secara umum dengan makin tingginya daya irradiasi, maka absorbansi juga makin tinggi, dan panjang gelombang bergeser ke arah nilai yang lebih kecil (Gambar 4.41 A dan B). Hal ini mengindikasikan adanya peningkatan kuantitas nanopartikel yang terbentuk serta penurunan ukuran partikel. Hasil pengujian ukuran partikel (Gambar 4.42 A dan B) mendukung prediksi tersebut. Pada Gambar 4.42 A terlihat bahwa pada daya sebesar 30%, ukuran nanopartikel Ag pada rasio volume Ag⁺/alginat sebesar 2 : 5 adalah 82,03 nm. Namun dikarenakan pada kondisi tersebut tidak terbentuk puncak SPR yang karakteristik untuk nanopartikel Ag, maka dapat diduga bahwa ukuran tersebut merupakan ukuran partikel alginat, yang mengalami degradasi sampai batas tertentu selama irradiasi berlangsung. Dengan makin besarnya daya irradiasi, ukuran partikel makin kecil,

yang diikuti dengan kenaikan % volume pada kenaikan daya dari 80% menjadi 100%. Dengan meningkatnya daya, dapat diperoleh ukuran yang makin kecil, namun dengan % volume yang masih di bawah 90%. Hal ini mengindikasikan keseragaman ukuran yang relatif rendah.

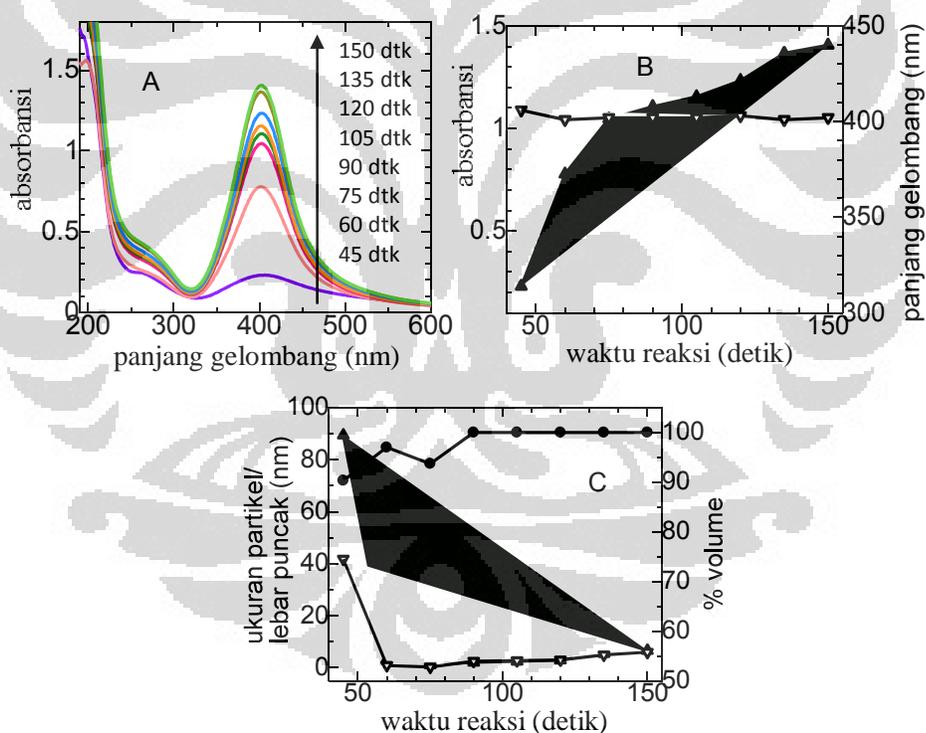
Pada rasio Ag^+ /alginat 1 : 5, ukuran partikel yang diperoleh memiliki pola yang sama dengan ukuran yang didapatkan pada rasio volume 2 : 5, namun dengan nilai yang lebih kecil. Sebagaimana telah dibahas di sub-bab sebelumnya, ukuran partikel yang dihasilkan pada rasio Ag^+ /alginat 1 : 5 relatif lebih kecil daripada pada rasio 2 : 5. Gambar 4.42 B menunjukkan bahwa ukuran partikel untuk % daya iradiasi sebesar minimal 50% dari daya total memiliki nilai yang cukup kecil yaitu di bawah 10 nm, dengan % volume yang cukup tinggi. Hal ini berarti bahwa pembentukan nanopartikel Ag pada kondisi % daya tersebut cukup efektif.

4.3.5 Pengaruh waktu irradiasi

Waktu irradiasi berpengaruh terhadap berjalannya proses nukleasi dan pertumbuhan. Percobaan dilakukan dengan menjalankan sintesis dalam rentang waktu hingga 150 detik dan mengamati karakteristik nanopartikel yang diperoleh setiap interval 15 detik. Hasil pengujian secara spektrofotometri UV-Vis diperlihatkan oleh Gambar 4.43 A. Pada detik ke-45, absorbansi yang diperoleh relatif kecil, dan lebar puncak cukup besar, yang menunjukkan keseragaman ukuran relatif rendah. Dengan meningkatnya waktu menjadi 60 detik, kenaikan absorbansi terjadi dengan cukup signifikan. Nilai absorbansi dari spektra tersebut diplotkan terhadap waktu reaksi, dan kurva yang didapatkan dapat dilihat pada Gambar 4.43 B.

Bentuk kurva sigmoidal yang diperlihatkan oleh Gambar 4.43 B mengindikasikan bahwa proses pembentukan nanopartikel Ag dimungkinkan berjalan secara autokatalitik. Dalam rentang waktu 45 detik pertama, pembentukan nanopartikel berjalan dengan lambat, yang ditunjukkan oleh kenaikan absorbansi yang tidak terlalu signifikan. Selama 15 hingga 30 detik berikutnya, terjadi kenaikan absorbansi yang cukup tinggi. Kenaikan absorbansi mulai berkurang setelah waktu reaksi berjalan di atas 75 detik.

Hasil pengujian ukuran partikel (Gambar 4.43 C) menunjukkan bahwa dalam waktu 45 detik pertama, ukuran partikel yang terbaca cukup besar yaitu 89,38 nm. Hal ini sesuai dengan panjang gelombang puncak SPR yang bergeser ke arah panjang gelombang yang besar. Intensitas SPR yang cukup rendah menunjukkan bahwa kuantitas nanopartikel yang terbentuk relatif sedikit, dan Ag^+ yang belum tereduksi masih banyak. Ukuran partikel yang besar tersebut menunjukkan bahwa partikel alginat menyelimuti sejumlah Ag^+ yang belum bereaksi. Karena ukuran partikel alginat jauh lebih besar dibandingkan dengan ion Ag^+ yang berskala angstrom, maka ukuran yang terbaca oleh instrumen adalah ukuran partikel alginat. Dengan meningkatnya waktu, interaksi antara Ag^+ dan alginat makin efektif sehingga pembentukan nanopartikel Ag makin intensif, dan ukuran yang terbaca adalah ukuran nanopartikel Ag yang terlapis oleh alginat.



Gambar 4.43 A. Spektra SPR nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat 0,15 % b/v pada berbagai variasi waktu. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (∇) dan absorbansi (\blacktriangle) dengan waktu reaksi untuk nanopartikel Ag. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel (\blacktriangle), % volume (\bullet), dan lebar puncak (∇) dengan waktu reaksi untuk nanopartikel Ag (konsentrasi $\text{Ag}^+ = 5.0 \times 10^{-4}$ M, alginat 0,15 % b/v, pH 10)

Dalam Gambar 4.43 C terlihat bahwa dalam waktu 60 detik telah diperoleh ukuran nanopartikel Ag yang cukup kecil (3,197 nm) dengan % volume yang tinggi (97 %) dan lebar puncak yang tidak terlalu besar (0,9076 nm). Hal ini mengindikasikan cukup tingginya monodispersitas partikel. Dalam waktu 15 detik berikutnya, terjadi penurunan ukuran partikel namun dengan % volume yang tidak berubah jauh, dan lebar puncak yang memiliki proporsi yang sama dengan kondisi sebelumnya. Kenaikan ukuran secara gradual mulai terjadi dalam waktu 15 detik berikutnya, yaitu pada waktu t sebesar 90 detik, hingga t sebesar 150 detik. Nilai % volume dalam rentang waktu tersebut tidak berubah, yang mengindikasikan bahwa proses pertumbuhan berjalan dengan laju yang sama, dan cenderung mengikuti mekanisme *coalescence*.

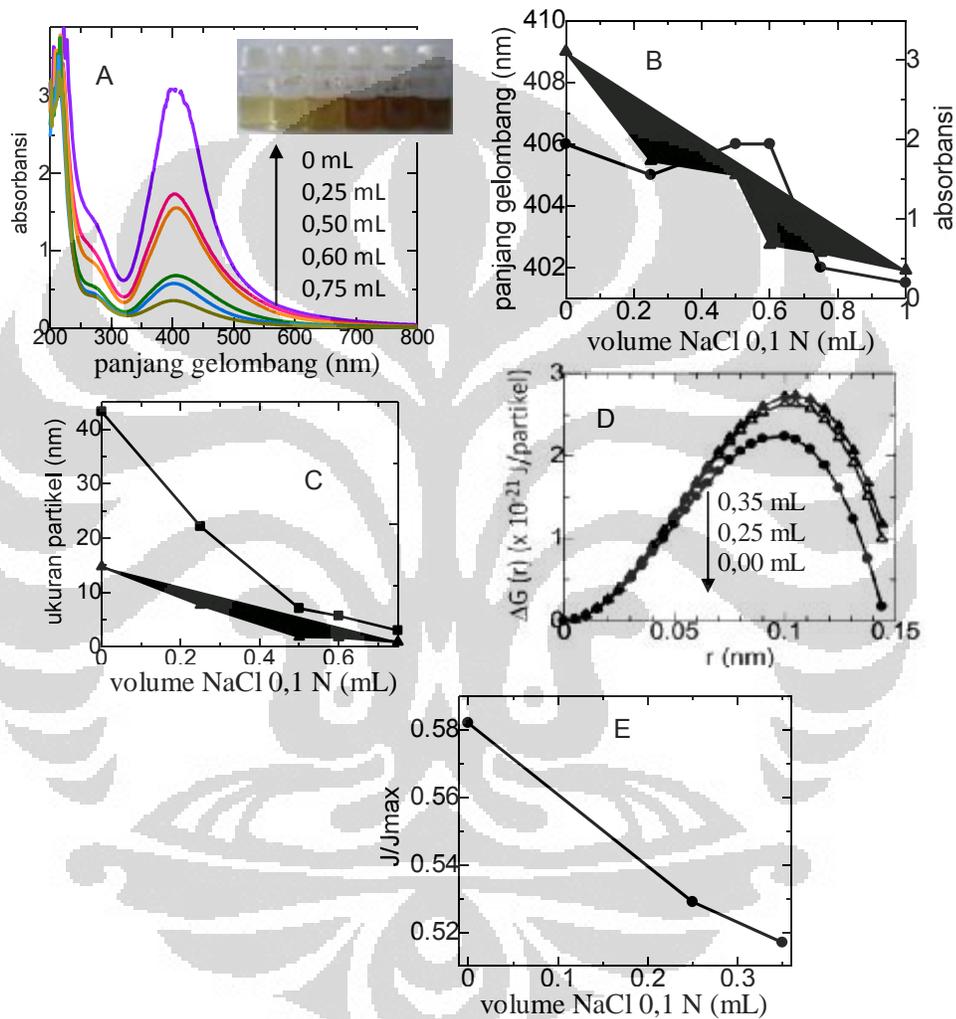
4.3.6 Pengaruh penambahan NaCl

Seperti halnya untuk nanopartikel Au/alginate, pengujian pengaruh kekuatan ionik terhadap karakteristik nanopartikel Ag/alginate dipelajari dengan penambahan NaCl sebelum sintesis dan sesudah sintesis. Meskipun menggunakan penstabil yang sama, yaitu alginate, namun interaksi maupun mekanisme pembentukan nanokomposit Au/alginate dapat berbeda dengan Ag/alginate, sehingga pengaruh konsentrasi NaCl terhadap kestabilan maupun karakteristik nanopartikel Au/alginate dapat berbeda dengan Ag/alginate.

4.3.6.1 Penambahan NaCl sebelum sintesis

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan meningkatnya volume NaCl yang ditambahkan ke dalam campuran larutan prekursor Ag dan alginate, maka warna koloid nanopartikel Ag/alginate menjadi makin kuning tipis dan absorbansi menurun dengan drastis. Hal ini dapat disebabkan oleh kemungkinan ion Cl^- yang mengikat Ag^+ sebelum Ag^+ bereaksi dengan molekul alginate. Karena reaksi Ag^+ dengan Cl^- menghasilkan AgCl yang memiliki kelarutan yang sangat rendah dalam air ($K_{sp} = 1,80 \times 10^{-10}$), maka jumlah Ag^+ yang tersedia untuk bereaksi dengan alginate menjadi berkurang.

Dilihat dari spektra SPR yang diperoleh (Gambar 4.44 A dan B), terlihat bahwa di atas volume NaCl sebesar 0,50 mL, panjang gelombang bergeser ke arah nilai yang lebih rendah. Hal ini mengindikasikan terbentuknya partikel yang berukuran lebih kecil, sebagaimana didukung oleh data dari pengujian ukuran partikel menggunakan PSA (Gambar 4.44 C dan D).



Gambar 4.44 A. Spektra SPR Ag/alginat pada berbagai variasi volume NaCl. Inset : Koloid Ag/alginat pada penambahan NaCl 0,10 N sebesar 0; 0,25; 0,50; 0,60; 0,75 mL sebelum sintesis (dari kanan ke kiri). B. Hubungan antara volume NaCl 0,10 N dengan panjang gelombang (▲) dan absorbansi (■) spektrum SPR nanopartikel Ag/alginat. C. Hubungan antara ukuran partikel (■) dan lebar puncak (▲) dengan volume NaCl. D. Kurva energi bebas Gibbs sebagai fungsi r pada berbagai konsentrasi NaCl. E. Nilai J/J_{max} sebagai fungsi volume NaCl

Tereduksinya ukuran partikel dapat disebabkan oleh berkurangnya ion Ag^+ dalam sistem sehingga konsentrasi Ag^0 yang terbentuk tidak terlalu besar dan jarak antar nanopartikel Ag^0 tidak terlalu berdekatan sehingga probabilitas terjadinya agregasi menjadi lebih kecil. Hal ini sesuai dengan penjelasan yang telah dibahas pada sub-bab pengaruh konsentrasi Ag^+ (4.3.2). Dalam kasus ini, penambahan NaCl tidak mempengaruhi bentuk nanopartikel yang diperoleh, sebagaimana dapat dilihat dari spektra SPR yang memiliki rentang nilai puncak yang karakteristik untuk Ag^0 bulat serta tidak menunjukkan pembentukan lebih dari satu puncak.

Menurut Rao *et.al.* (2010), pada konsentrasi garam yang tinggi, lapisan ganda listrik bergerak makin dekat ke arah partikel, dan ukurannya makin kecil, yang mengakibatkan menurunnya panjang ikatan Debye. Hal ini menyebabkan interaksi antar plasmon permukaan partikel makin menguat. Adsorpsi ion-ion pada permukaan dan perubahan konstanta dielektrik di sekeliling permukaan tersebut menghasilkan pergeseran panjang gelombang *blue-shift*. Fenomena ini juga diperoleh pada eksperimen sebelumnya yang mempelajari pengaruh kekuatan ionik pada nanopartikel Au (Burns *et.al.*, 2006).

Penjelasan lain tentang penurunan ukuran partikel dapat mengacu pada studi yang dilakukan oleh Park *et.al.* (2010) yang mempelajari nanopartikel magnetit. Studi tersebut menjelaskan bahwa menurunnya ukuran partikel yang dipengaruhi oleh meningkatnya konsentrasi NaCl dalam sintesis nanopartikel, memiliki hubungan dengan laju pembentukan nanopartikel. Laju pembentukan nanopartikel tersebut dapat dinyatakan dengan energi bebas Gibbs, dan nilainya berbanding lurus dengan ukuran partikel. Hal ini diperlihatkan oleh persamaan 4.11 – 4.13.

$$\Delta G(r) = - \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3 \left(\frac{1}{V} \right) k_B T \ln(S) + 4\pi \gamma r^2 \dots\dots\dots 4.11$$

V , k_B , T , γ dan S berturut-turut merupakan volume molekular (m^3) dari nanopartikel Ag, konstanta Boltzmann (J/K), temperatur absolut (K), tegangan muka (N/m) dan nilai *supersaturation*, yang didefinisikan berdasarkan persamaan kesetimbangan antara Ag^+ dan OH^- , dengan mengasumsikan bahwa pembentukan nanopartikel Ag melewati interaksi dengan hidroksida karena berjalan pada

kondisi yang sangat basa (pH 10). Pada penelitian ini, tegangan permukaan makin meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi NaCl yang ditambahkan (Tabel 4.6). Karena nilai V , k_B , T , dan S merupakan konstanta, maka pada rentang nilai r yang dipelajari, pola kurva $\Delta G(r)$ memiliki nilai yang lebih tinggi pada konsentrasi NaCl yang lebih tinggi, sebagaimana terlihat dalam Gambar 4.44 D.

Laju pembentukan nanopartikel (J) dinyatakan dalam term energi bebas Gibbs maksimum yang tercapai pada nilai r tertentu ($\Delta G(r^*)$), sebagaimana dituliskan dalam persamaan 4.12. Nilai $\Delta G(r^*)$ tersebut dapat diperoleh dari kurva pada Gambar 4.44 D.

$$J = \frac{dN}{dt} = \left(\frac{2D}{h^5}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G(r^*)}{k_B T}\right) = J_{\max} \exp\left(\frac{-\Delta G(r^*)}{k_B T}\right) \dots\dots\dots 4.12$$

$$d \approx Jq \dots\dots\dots 4.13$$

q merupakan waktu reaksi, yang diperkirakan sama untuk setiap variasi konsentrasi NaCl, dengan mengasumsikan larutan terdispersi secara homogen. Dengan demikian d (ukuran partikel) hanya bergantung pada nilai J .

Tabel 4.6 Nilai tegangan permukaan, $\Delta G(r^*)$, $\Delta G(r^*)/k_B T$ dan J/J_{\max} pada beberapa variasi konsentrasi NaCl

Volume NaCl 0,1 N (mL)	γ (mN/m)	$\Delta G(r^*)$, J	$\Delta G(r^*)/k_B T$	J/J_{\max}
0,00	56,81	$2,24 \cdot 10^{-21}$	0,540821256	0,582
0,25	59,98	$2,64 \cdot 10^{-21}$	0,637173913	0,529
0,35	60,67	$2,73 \cdot 10^{-21}$	0,660289855	0,517

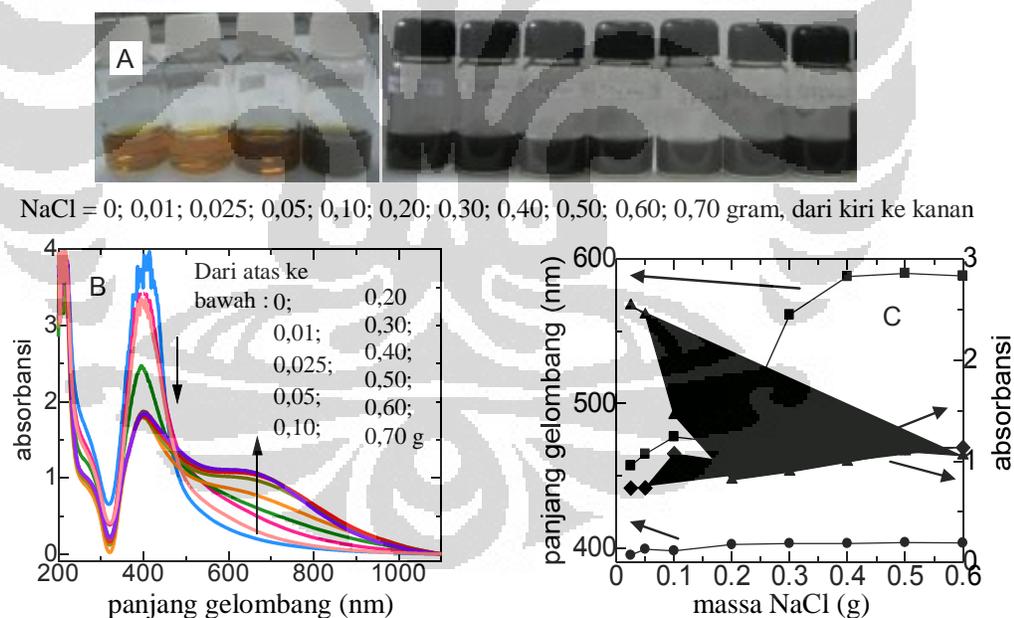
Dengan membuat plot antara J/J_{\max} dengan volume NaCl terlihat bahwa dengan makin meningkatnya volume NaCl maka nilai J/J_{\max} menurun sehingga berdasarkan persamaan 4.13 maka ukuran partikel juga menurun (Gambar 4.44 E). Hal ini menjelaskan pola kurva yang diperoleh pada Gambar 4.44 C.

4.3.6.2 Penambahan NaCl sesudah sintesis

Penambahan NaCl setelah terbentuknya Ag^0 (yang terlapisi alginat) memberikan hasil yang berbeda dibandingkan dengan penambahan yang dilakukan secara simultan ke dalam sistem prekursor Ag dan alginat (sebelum proses reduksi). Berdasarkan pengamatan secara visual terlihat bahwa semakin

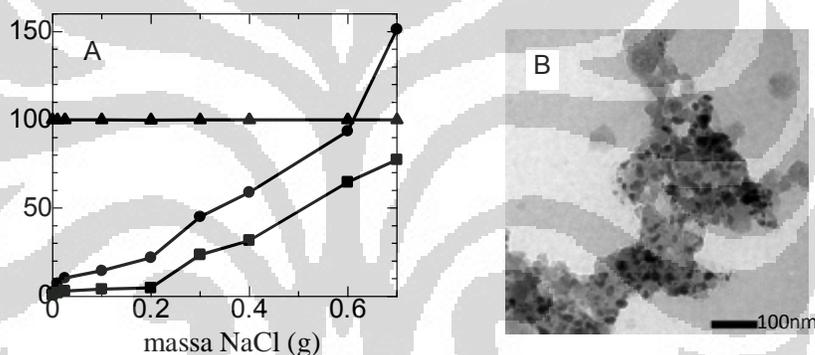
besar penambahan NaCl ke dalam koloid Ag-NP/alginat, warna koloid berubah menjadi coklat tua dan kemudian hijau tua (Gambar 4.45 A). Perubahan warna tersebut juga berkaitan dengan makin intensifnya pembentukan puncak SPR yang kedua pada panjang gelombang yang cukup besar yaitu di atas 600 nm (Gambar 4.45 B). Tanda panah pada Gambar 4.45 A menunjukkan bahwa puncak pertama makin menurun dan puncak kedua makin meningkat dengan meningkatnya jumlah NaCl.

Adanya puncak SPR yang kedua tersebut menunjukkan terbentuknya ukuran partikel yang lebih besar dan/atau terbentuknya partikel selain bulat. Dengan menggunakan program Gaussian *fitting*, maka puncak SPR yang kedua dapat ditunjukkan. Sejalan dengan meningkatnya absorbansi pada panjang gelombang di atas 600 nm, absorbansi pada daerah sekitar 400 nm menurun (Gambar 4.45 C), menunjukkan bahwa pembentukan agregat dan/atau partikel selain bulat makin meningkat.



Gambar 4.45 Kenampakan koloid (A) dan spektra SPR (B) nanopartikel Ag/alginat yang ditambahkan dengan NaCl ($[Ag^+] = 0,50$ mM, [alginat] = 0,0375 % b/v, pH 10). C. Kurva hubungan antara massa NaCl dengan panjang gelombang (\bullet) dan absorbansi (\blacktriangle) puncak SPR 1 dan panjang gelombang (\blacksquare) dan absorbansi (\blacklozenge) puncak SPR 2

Hasil pengujian ukuran partikel menggunakan PSA menunjukkan bahwa dengan semakin besarnya massa NaCl yang ditambahkan, maka ukuran partikel meningkat secara signifikan (Gambar 4.46 A) tanpa adanya perubahan dalam hal % jumlah. Hal ini berarti bahwa pembentukan agregat berjalan melalui mekanisme *coalescence*. Agregat yang terbentuk terlihat jelas pada hasil pengujian TEM yang ditunjukkan oleh Gambar 4.46 B. Hal ini berbeda dengan penambahan NaCl sebelum sintesis yang mengakibatkan penurunan ukuran partikel, dalam penambahan NaCl sesudah sintesis tidak terjadi interaksi antara Ag^+ dan Cl^- membentuk AgCl dikarenakan seluruh Ag^+ telah tereduksi menjadi Ag^0 . Dengan demikian yang terjadi adalah penurunan tolakan elektrostatis yang mengakibatkan terjadinya interaksi antar partikel membentuk agregat.



Gambar 4.46 A. Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), % jumlah (▲), dan lebar puncak (■) untuk Ag-NP/alginat yang ditambahkan NaCl. B. Gambar TEM untuk Ag-NP/alginat yang ditambahkan NaCl 0,50 g

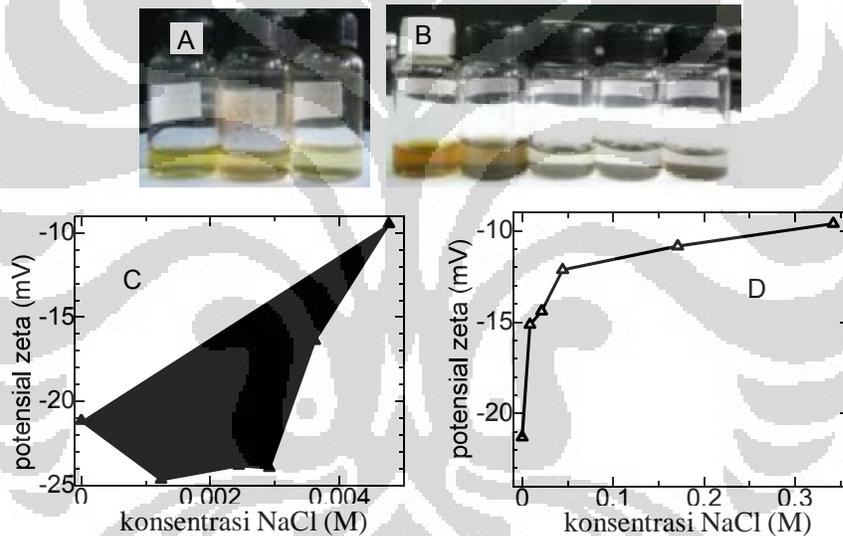
4.3.7 Kestabilan terhadap waktu penyimpanan

Untuk mengetahui kestabilan nanopartikel Ag yang dihasilkan maka dilakukan karakterisasi pada beberapa variasi waktu penyimpanan nanopartikel Ag. Penyimpanan dilakukan pada temperatur kamar dan tidak diberikan perlakuan tertentu yang bertujuan meningkatkan kestabilan nanopartikel Ag yang telah disintesis. Dengan demikian dapat diketahui efektivitas alginat sebagai material penstabil terhadap nanopartikel, karena dalam tahapan sintesis yang dilakukan, hanya alginat saja yang digunakan sebagai pereduksi maupun penstabil.

Kestabilan yang diuji dalam penelitian ini meliputi kestabilan sebagai fungsi kekuatan ionik, pH dan konsentrasi alginat sebagai penstabil.

4.3.7.1 Pengaruh penambahan NaCl

Seperti halnya pada nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat, dengan makin banyaknya NaCl yang ditambahkan, maka kestabilan akan menurun dikarenakan berkurangnya tolakan elektrostatis antar partikel. Ketidakstabilan nanopartikel yang diamati dalam waktu penyimpanan tertentu tersebut terlihat secara visual yaitu berupa hilangnya warna kekuningan yang karakteristik untuk nanopartikel Ag. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.47 A dan B.



Gambar 4.47 Koloid nanopartikel Ag/alginat yang ditambahkan dengan NaCl sebelum (A) sebanyak 0,50; 0,60; 1,0 mL NaCl 0,1 N, dari kiri ke kanan, pada waktu penyimpanan 1 bulan; dan sesudah sintesis (B) pada berbagai massa 0,01; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 gram, dari kiri ke kanan, pada waktu penyimpanan 2 bulan. Potensial zeta nanopartikel Ag/alginat pada berbagai variasi massa NaCl yang ditambahkan sebelum (B) dan sesudah sintesis (C)

Pada penambahan NaCl sebelum sintesis, volume NaCl 0,1 N sebanyak 0,50 mL masih dapat mempertahankan warna kuning khas untuk nanopartikel Ag hingga waktu penyimpanan 1 bulan, namun pada penambahan NaCl sebanyak 0,6 mL terlihat bahwa warna kuning mulai memudar, dan pada volume NaCl yang lebih tinggi warna kuning tersebut semakin tipis. Dalam kasus penambahan NaCl

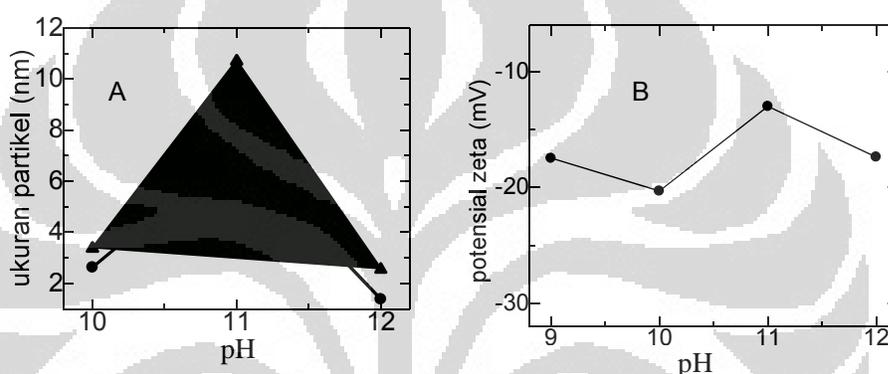
sesudah sintesis juga ditemukan pola yang sama. Pada jumlah NaCl yang cukup kecil, yaitu sebesar 0,01 gram, pengaruh NaCl terhadap karakteristik optis (warna, spektra SPR) relatif kecil sehingga tidak terlihat perubahan yang cukup signifikan setelah disimpan selama 2 bulan. Namun pada penambahan NaCl sebanyak sepuluh kali lipat, perubahan mulai terjadi yaitu warna kuning mulai pudar, dan pada jumlah NaCl yang lebih besar, destabilisasi nanopartikel makin intensif sehingga koloid berubah menjadi bening.

Destabilisasi nanopartikel Ag tersebut dapat dijelaskan dengan nilai potensial zeta pada berbagai variasi jumlah NaCl yang ditambahkan. Berdasarkan Gambar 4.47 C dan D, dengan meningkatnya massa NaCl yang ditambahkan, baik sebelum maupun sesudah sintesis nanopartikel Ag, nilai potensial zeta makin kurang negatif. Hal ini sesuai dengan yang diperoleh dalam sintesis nanopartikel Au/alginat. Perbedaan antara penambahan NaCl sebelum dan sesudah sintesis dapat dilihat dari besarnya perubahan potensial zeta. Penambahan NaCl sebelum sintesis dapat menghasilkan penurunan potensial zeta secara drastis pada massa NaCl yang cukup kecil yaitu $< 0,005$ M. Pada penambahan NaCl sesudah sintesis, konsentrasi NaCl yang cukup kecil ($\leq 0,05$ M) juga dapat menurunkan potensial zeta secara signifikan namun nilai potensial zeta yang cukup rendah yaitu sekitar -9 mV didapatkan pada konsentrasi NaCl yang jauh lebih besar ($0,34$ M). Hal ini tidak jauh berbeda dengan pola yang didapatkan untuk nanopartikel Au.

4.3.7.2 Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap kestabilan juga dipelajari dalam penelitian ini. Pada pH 9, reaksi reduksi berjalan lambat sehingga perubahan warna koloid juga relatif lambat. Namun dengan semakin lamanya waktu penyimpanan, pembentukan agregat relatif lebih cepat dibandingkan pada pH yang lebih besar. Hal ini dapat dilihat secara visual yaitu dari relatif lebih cepatnya perubahan warna koloid menjadi bening. Untuk pH 10 hingga 12, peningkatan ukuran partikel tidak memiliki hubungan yang linier dengan kenaikan pH (Gambar 4.48 A). Peningkatan ukuran yang paling rendah ditemukan pada nanopartikel Ag yang disintesis pada pH 10. Pada pH 11, peningkatan ukuran adalah paling besar di antara ketiga kondisi pH sintesis.

Pola peningkatan ukuran tersebut sesuai dengan hasil pengujian potensial zeta yang menunjukkan bahwa nilai yang paling negatif adalah pada pH 10 (Gambar 4.48 B). Pada pH 11, potensial zeta menjadi kurang negatif, namun pada pH 12, nilai tersebut turun lagi menjadi lebih negatif. Hal ini menjelaskan bahwa stabilitas paling tinggi diperoleh untuk pH 10, diikuti dengan pH 12, dan kemudian pH 11. Penjelasan yang mungkin untuk hal ini telah dijelaskan pada sub-bab sebelumnya yang membahas tentang pengaruh pH, yaitu % relatif spesi Ag dalam larutan OH⁻ yang berubah dengan berubahnya pH.



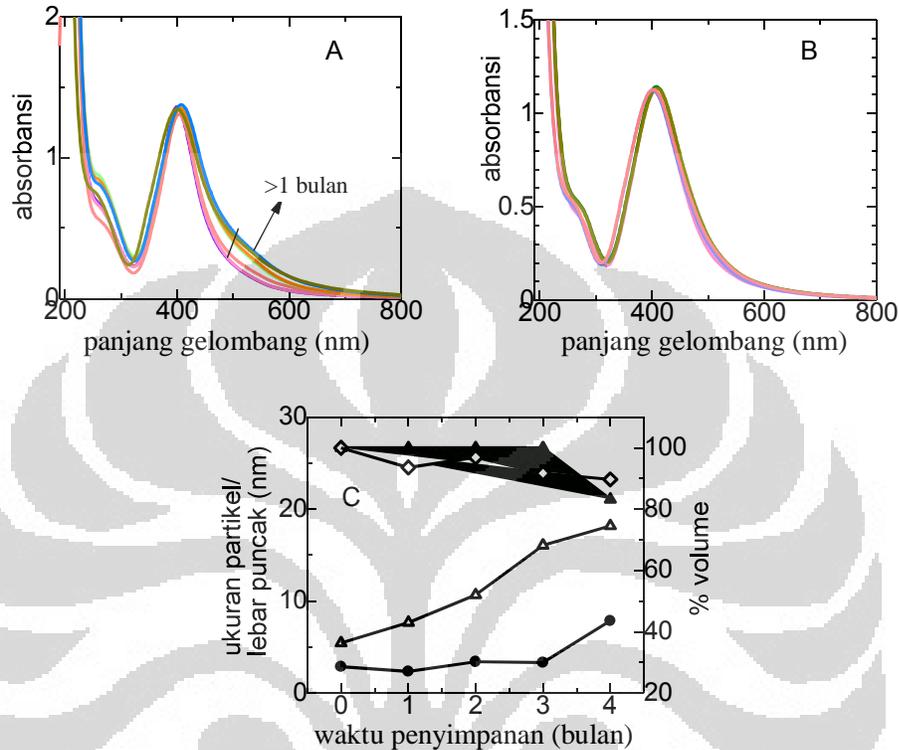
Gambar 4.48 A. Ukuran partikel Ag/alginat setelah sintesis (■) dan setelah 3 bulan penyimpanan (▲). B. Kurva hubungan antara pH koloid nanopartikel Ag/alginat dengan potensial zeta

4.3.7.3 Pengaruh konsentrasi Ag⁺

Pengujian kestabilan juga dilakukan terhadap nanopartikel Ag pada rasio volume Ag⁺/alginat sebesar 0,5 : 5 dan 1 : 5. Hasil pengujian spektra SPR pada rasio tersebut diperlihatkan oleh Gambar 4.49 A dan B. Spektra nanopartikel Ag pada rasio volume 1 : 5, yang menunjukkan melebarnya puncak pada panjang gelombang yang relatif besar, khususnya pada waktu penyimpanan > 1 bulan, sedangkan spektra nanopartikel Ag pada rasio volume 0,5 : 5 tidak memperlihatkan pembentukan *shoulder* pada panjang gelombang yang relatif besar secara signifikan.

Hasil pengujian secara spektrofotometri mengindikasikan bahwa rasio konsentrasi penstabil/prekursor logam memiliki peran penting dalam proses pertumbuhan nanopartikel. Meningkatnya rasio konsentrasi penstabil/prekursor

logam mengakibatkan efek sterik yang makin besar sehingga dapat menghambat pertumbuhan partikel secara efektif.



Gambar 4.49 Spektra SPR nanopartikel Ag konsentrasi awal 10^{-2} M yang disintesis dengan alginat 0,15 % b/v pada pH 10, rasio volume Ag^+ : alginat = 1 : 5 (A) dan 2 : 5 (B) pada berbagai variasi waktu penyimpanan. C. Kurva hubungan antara ukuran partikel dan % volume dengan waktu penyimpanan untuk nanopartikel Ag rasio volume 0,5 : 5 (●, ▲) dan 1 : 5 (△, ◇)

Hasil pengujian ukuran partikel (Gambar 4.49 C) menunjukkan bahwa pada rasio volume Ag^+ /alginat 1 : 5, ukuran partikel meningkat dengan cukup signifikan bahkan dalam waktu penyimpanan 1 bulan, sesuai dengan yang diprediksikan oleh spektra SPR. Selain peningkatan ukuran, polidispersitas juga meningkat, yang ditunjukkan oleh kurva ukuran partikel yang bimodal pada variasi waktu penyimpanan selama 2 bulan. Dalam Gambar 4.49 C, polidispersitas dapat dilihat dari % volume yang rendah, yang mengindikasikan adanya lebih dari satu jenis ukuran (Lampiran 14). Peningkatan ukuran partikel juga ditunjukkan pada kondisi rasio volume Ag^+ /alginat sebesar 0,5 : 5 namun

dalam waktu penyimpanan yang lebih lama yaitu > 3 bulan. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi rasio tersebut dapat menghasilkan nanopartikel Ag yang lebih stabil dibandingkan dengan pada kondisi rasio 1 : 5.

Berdasarkan pembahasan tentang berbagai faktor yang berpengaruh terhadap sintesis nanopartikel Ag, maka dapat disimpulkan bahwa ukuran partikel yang relatif kecil (< 10 nm) dapat diperoleh pada kondisi berikut, yang diperlihatkan oleh Tabel 4.7.

Rentang konsentrasi Ag^+ dan alginat yang menghasilkan ukuran partikel kecil relatif sempit, dan dari percobaan tersebut, terlihat bahwa rasio $[\text{Ag}^+]/[\text{alginat}]$ yang optimum adalah 1 : 10 hingga 1 : 5. Pembentukan nanopartikel Ag telah sempurna dalam waktu 60 detik dan setelah 90 detik proses agregasi mulai terlihat. Nanopartikel Ag relatif stabil hingga sekitar 3 bulan jika tidak ditambahkan garam atau berada dalam larutan dengan kekuatan ionik yang tinggi.

Tabel 4.7 Kondisi sintesis yang optimum untuk mendapatkan nanopartikel Ag/alginat ukuran < 10 nm dengan monodispersitas yang tinggi, dengan menggunakan teknik irradiasi gelombang mikro

Parameter	Nilai
$[\text{Ag}^+]$	0,25 – 0,50 mM
pH	≥ 10
Daya irradiasi	$\geq 50\%$ dari daya total 800 W
$[\text{NaCl}]$	$\geq 0,075$ mM
Waktu reaksi	1 – 2 menit

4.3.8 Perbandingan antara sintesis nanopartikel Au/alginat dengan Ag/alginat

Secara umum dapat dikatakan bahwa alginat dapat berperan sebagai pereduksi sekaligus penstabil dalam sintesis nanopartikel Au/alginat dan Ag/alginat. Meskipun prekursor Au dan Ag memiliki bentuk kimia yang berbeda (yaitu sebagai kompleks AuCl_4^- untuk Au dan sebagai garam Ag^+ untuk Ag), serta karakteristik yang berbeda juga, namun sintesis nanopartikel dapat berjalan dalam waktu reaksi yang hampir sama, atau laju reaksi yang tidak berbeda secara

signifikan pada kondisi eksperimen yang optimum. Absorbansi spektra SPR pada kondisi optimum juga memiliki nilai yang hampir sama, yang menunjukkan konsentrasi nanopartikel yang dihasilkan tidak jauh berbeda.

Rasio [alginat]/[prekursor logam] berperan penting terhadap karakteristik morfologi nanopartikel Au/alginat maupun Ag/alginat, namun dengan nilai optimum yang berbeda untuk kedua nanopartikel tersebut. Untuk konsentrasi prekursor logam yang hampir sama, konsentrasi alginat yang dibutuhkan untuk mereduksi prekursor logam Au jauh lebih besar daripada untuk logam Ag. Rentang konsentrasi alginat yang dapat digunakan untuk mereduksi dan menstabilkan nanopartikel Au relatif lebih lebar dibandingkan dengan untuk nanopartikel Ag. Pada kasus sintesis nanopartikel Ag, konsentrasi alginat di atas nilai optimum dapat meningkatkan densitas inti nanopartikel, yang pada akhirnya mengakibatkan terjadinya agregasi. Pada kondisi tersebut peran alginat sebagai pereduksi lebih dominan dibandingkan dengan sebagai penstabil. Meskipun dapat diduga bahwa konsentrasi sebenarnya dari kation logam Ag jauh lebih besar daripada Au (pada pengaturan konsentrasi awal yang sama), sehingga pada konsentrasi alginat yang tinggi nanopartikel Ag cenderung mengalami agregasi karena densitas inti yang tinggi, namun hal itu hanya berlaku jika konsentrasi alginat yang digunakan adalah sama. Pada konsentrasi alginat sebesar 0,0375%(b/v), nanopartikel Ag terbentuk secara optimum (ukuran kecil, homogen, bulat) sedangkan nanopartikel Au juga terbentuk dalam jumlah yang cukup banyak, namun memiliki ukuran yang cukup besar dan dalam waktu penyimpanan tertentu terjadi perubahan dari bentuk bulat menjadi kubus. Jika konsentrasi sebenarnya dari kation logam Au sangat kecil, maka hal tersebut tidak akan terjadi. Pada konsentrasi Ag^+ yang diatur 10 kali lebih kecil dari konsentrasi optimum (0,05 mM), absorbansi yang diperoleh sekitar sepertiga kali lebih kecil dibandingkan nanopartikel Au pada kondisi optimum (0,40 mM), sehingga tidak dapat dikatakan bahwa kation logam Au yang dapat tereduksi menjadi nanopartikel jumlahnya 10 kali lebih rendah dibandingkan kation logam Ag. Meskipun laju pembentukan nanopartikel Au lebih rendah dibandingkan dengan Ag, namun sintesis nanopartikel Au dari prekursor AuCl_4^- dapat menghasilkan

produk dalam jumlah yang sangat signifikan pada kondisi tertentu sehingga teknik tersebut potensial untuk diaplikasikan dalam skala yang lebih luas.

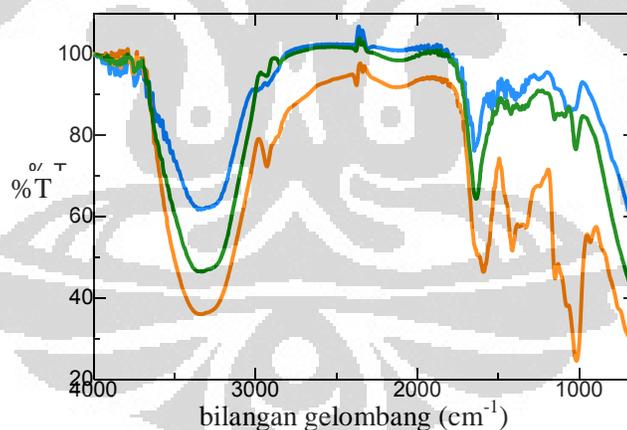
pH juga berperan dalam mengontrol ukuran dan distribusi ukuran nanopartikel. Nanopartikel Au dapat disintesis pada rentang pH yang lebih lebar, yaitu dari pH rendah (suasana asam) sampai pH tinggi (suasana basa), namun ukuran partikel yang kecil dan bentuk yang bulat, serta homogenitas yang tinggi dalam hal ukuran dan bentuk hanya dapat diperoleh pada $\text{pH} \geq 6$. Berbeda halnya dengan Au/alginate, nanopartikel Ag/alginate hanya dapat disintesis dengan efektif pada $\text{pH} > 9$. Pengaruh pH antara lain disebabkan oleh struktur alginate yang mengandung gugus $-\text{COOH}$ dalam jumlah yang berlimpah, yang dapat diatur menjadi bermuatan atau tidak bermuatan sehingga mempengaruhi tolakan elektrostatis antar partikel. Hal ini menunjukkan peranan alginate sebagai penstabil serta pengontrol ukuran dan bentuk partikel.

Daya iradiasi memiliki pengaruh yang sama terhadap karakteristik nanopartikel Au/alginate maupun Ag/alginate, yaitu dengan makin tinggi daya, laju nukleasi berjalan makin cepat sehingga ukuran partikel makin kecil. Waktu iradiasi yang efektif untuk sintesis nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate berkisar 1 – 3 menit, dan di atas waktu optimum, agregasi dapat terjadi sampai tahapan tertentu. Hasil eksperimen ini menjelaskan peranan iradiasi gelombang mikro dalam meningkatkan efisiensi sintesis maupun mengontrol ukuran nanopartikel Au dan Ag.

Konsentrasi garam (NaCl) dapat menurunkan nilai potensial zeta baik pada nanopartikel Au/alginate maupun Ag/alginate, sehingga menurunkan kestabilan dalam waktu penyimpanan yang dipelajari. Namun tidak sama seperti pada sintesis nanopartikel Au/alginate, penambahan NaCl sebelum sintesis nanopartikel Ag/alginate dapat mereduksi ukuran partikel, yang dimungkinkan karena adanya mekanisme yang melibatkan pembentukan Ag_2O sebelum terbentuknya Ag^0 . Konsentrasi NaCl yang tinggi dalam sistem gelombang mikro juga memungkinkan terjadinya hambatan dalam pemanasan dielektrik karena pengaruh hidrasi NaCl yang menghalangi molekul air untuk berinteraksi dengan gelombang mikro.

4.3.9 Karakterisasi dengan FTIR

Interaksi antara nanopartikel Ag dan alginat dapat dibuktikan dengan spektra FTIR (Gambar 4.50). Puncak-puncak pada spektra FTIR untuk alginat sebelum irradiasi, alginat sesudah irradiasi, dan nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat dituliskan dalam Tabel 4.8. Sebagaimana dalam sintesis nanopartikel Au/alginat, hasil perbandingan spektra FTIR dalam sintesis nanopartikel Ag/alginat juga memperlihatkan adanya beberapa pergeseran puncak. Yang pertama adalah puncak pada bilangan gelombang 1591 cm^{-1} dan 1412 cm^{-1} untuk alginat yang bergeser menjadi sebesar 1647 cm^{-1} dan puncak yang melebar pada daerah $1572\text{--}1495\text{ cm}^{-1}$ (secara berturut-turut) untuk nanopartikel Ag. Hal ini memperlihatkan adanya interaksi antara oksigen gugus karboksil alginat dengan Ag. Pergeseran pada puncak antara $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ relatif kurang signifikan, namun penurunan intensitas terjadi dengan cukup tajam. Hal ini juga berkaitan dengan kemungkinan terjadinya interaksi antara Ag dengan gugus hidroksil dari alginat. Puncak tunggal yang melebar dari $1017\text{--}1084\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan terjadinya transformasi kimia selama proses reduksi Ag^+ menjadi Ag^0 .



Gambar 4.50 Spektra FTIR untuk alginat (orange), alginat setelah irradiasi gelombang mikro (hijau), dan nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat (biru)

Untuk mengetahui mekanisme reaksi yang mungkin terjadi antara alginat dan prekursor Ag, maka perubahan yang terjadi pada alginat selama pemanasan dengan gelombang mikro harus dipelajari terlebih dahulu. Sebagaimana telah dibahas pada sub-bab 4.2.7 tentang karakterisasi nanopartikel Au, terlihat bahwa

alginat yang dipanaskan dengan irradiasi gelombang mikro akan mengalami pemutusan ikatan α -1 \rightarrow 4 yang ditunjukkan oleh menghilangnya puncak pada bilangan gelombang 932 cm^{-1} . Dengan terjadinya pemutusan ikatan akibat irradiasi tersebut, maka dihasilkan molekul alginat yang lebih sederhana. Selain itu diduga terjadi pembentukan radikal organik dari alginat yang menyebabkan pergeseran beberapa puncak. Puncak pada 1240 cm^{-1} untuk alginat menjadi tidak terlihat lagi pada spektra alginat yang diirradiasi, namun puncak yang lebar dengan intensitas yang rendah pada 1204 – 1277 cm^{-1} dapat ditemukan dalam spektra nanopartikel Ag.

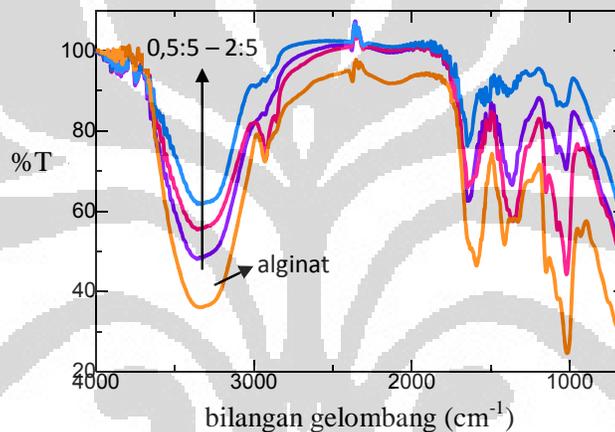
Tabel 4.8 Bilangan gelombang (cm^{-1}) spektra FTIR untuk alginat sebelum dan sesudah irradiasi, serta nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat

Alginat sebelum irradiasi	Alginat sesudah irradiasi	Nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat
932	-	-
1016,5	1020	1084 – 1017 (<i>broad</i>)
1078 (puncak kecil)	1090 (puncak kecil)	1146 (puncak kecil)
1150	1123 (puncak kecil)	1277 – 1204 (<i>broad</i>)
1327	1152	1443 – 1306 (<i>broad</i>)
1370 (puncak kecil)	1422	1456
1412	1478 – 1300 (puncak kecil dan melebar)	1572 – 1495 (<i>broad</i>)
1593 (melebar dari 1655 – 1564)	1640	1647 (<i>broad</i> dari 1663 – 1609)
3540 – 3100	3568 - 3094	3528 – 3132
2930	2932, 2853 (puncak kecil)	-

Pengaruh konsentrasi Ag^+ terhadap interaksi dengan alginat diperlihatkan oleh spektra FTIR pada beberapa konsentrasi Ag^+ (Gambar 4.51). Dalam spektra FTIR tersebut terlihat bahwa dengan makin meningkatnya rasio volume Ag^+ /alginat, maka puncak pada rentang 3200 – 3600 cm^{-1} yang merupakan

puncak vibrasi untuk -OH , menjadi makin berkurang intensitasnya. Berdasarkan data tersebut dapat diduga bahwa interaksi antara Ag dengan -OH makin meningkat dengan meningkatnya rasio volume $\text{Ag}^+/\text{alginat}$.

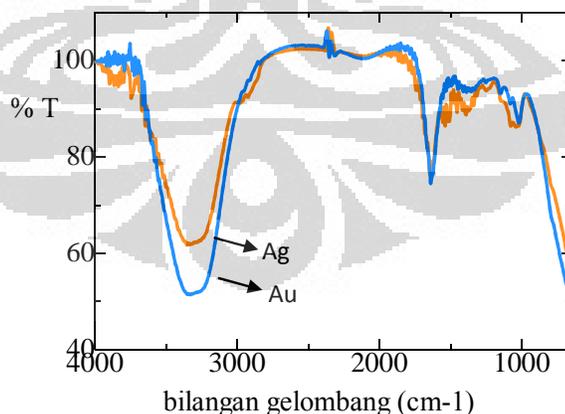
Gambar 4.51 juga memperlihatkan penurunan intensitas puncak pada bilangan gelombang sekitar 1600 dan 1400 cm^{-1} yang lebih besar untuk rasio volume $2 : 5$, dibandingkan dengan rasio volume $0,5 : 5$ dan $1 : 5$. Hal ini mengindikasikan bahwa semakin banyak gugus fungsi pereduksi dalam alginat yang bereaksi dengan prekursor Ag , dan semakin banyak pula gugus fungsi yang tersisa membentuk kompleks dengan nanopartikel Ag yang dihasilkan.



Gambar 4.51 Spektra FTIR untuk alginat (orange) dan Ag yang disintesis dengan alginat pada beberapa rasio volume $\text{Ag} : \text{alginat}$, yaitu $0,5 : 5$ (ungu), $1 : 5$ (merah), dan $2 : 5$ (biru)

Jika dibandingkan antara spektra FTIR nanopartikel Ag dan Au yang disintesis dengan alginat (Gambar 4.52), terlihat bahwa pada daerah $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, intensitas puncak tersebut berbeda antara nanopartikel Au dan nanopartikel Ag , yang mengindikasikan bahwa penurunan jumlah ikatan -OH pada pembentukan nanopartikel Ag lebih signifikan dibandingkan dengan pada pembentukan nanopartikel Au . Penurunan ini dimungkinkan disebabkan oleh beberapa hal. Yang pertama karena perbedaan pH antara alginat dengan nanopartikel logam yang disintesis dengan alginat. Alginat yang belum direaksikan dengan prekursor logam memiliki pH dalam rentang $5 - 6$, sedangkan nanopartikel Ag disintesis pada kondisi pH sebesar 10 , sehingga kandungan gugus

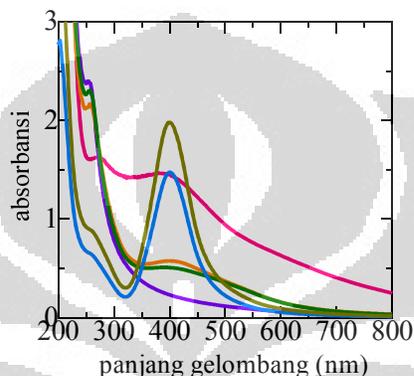
-COO- dalam nanopartikel Ag yang distabilkan oleh alginat relatif lebih banyak dibandingkan dengan dalam alginat. Hal ini menyebabkan kemungkinan ikatan hidrogen yang terbentuk lebih sedikit. Yang kedua, proses pembentukan nanopartikel melibatkan adanya transformasi kimia yang mengubah struktur alginat dan menurunkan kuantitas gugus fungsi tertentu yang memiliki kontribusi terhadap ikatan hidrogen (dalam hal ini yaitu hidroksil dan karboksil). Yang ketiga, dengan mengasumsikan bahwa sebagian besar gugus hidroksil dan karboksil masih memiliki struktur awalnya, dan berinteraksi dengan mekanisme donasi pasangan elektron bebas kepada nanopartikel logam, maka penurunan intensitas tersebut menunjukkan bahwa kuantitas interaksi antara gugus hidroksil dengan nanopartikel Ag lebih besar dibandingkan dengan kuantitas interaksi antara gugus yang sama dengan nanopartikel Au. Hal ini juga terlihat dari absorbansi spektra SPR dari nanopartikel Ag yang lebih tinggi daripada nanopartikel Au pada kondisi eksperimen yang sama dengan yang digunakan pada pengujian FTIR. Meskipun demikian hal ini tidak dapat disimpulkan bahwa laju pembentukan nanopartikel Ag lebih tinggi daripada Au, karena kondisi eksperimen yang digunakan berbeda. Baik konsentrasi prekursor logam maupun alginat yang digunakan tidak sama, dan pola pengaruh beberapa variabel sintesis juga berbeda, sehingga dimungkinkan proses pembentukan kedua nanopartikel logam tersebut berjalan melalui mekanisme yang tidak sama.



Gambar 4.52 Spektra FTIR untuk nanopartikel Au dengan konsentrasi AuCl_4^- 0,50 mM dan alginat 0,25 % b/v (biru) dan nanopartikel Ag konsentrasi Ag^+ 0,50 mM dan alginat 0,0375 % b/v (orange)

4.3.10 Mekanisme reduksi dan stabilisasi nanopartikel Ag

Sebagaimana telah dipelajari dalam beberapa penelitian sebelumnya yang menggunakan polisakarida sebagai pereduksi dan penstabil nanopartikel logam, gugus karboksilat dapat membentuk interaksi koordinasi dengan ion logam dan berperan sebagai tempat berlangsungnya nukleasi untuk pembentukan nanopartikel (Maruthamuthu *et. al.*, 2010).



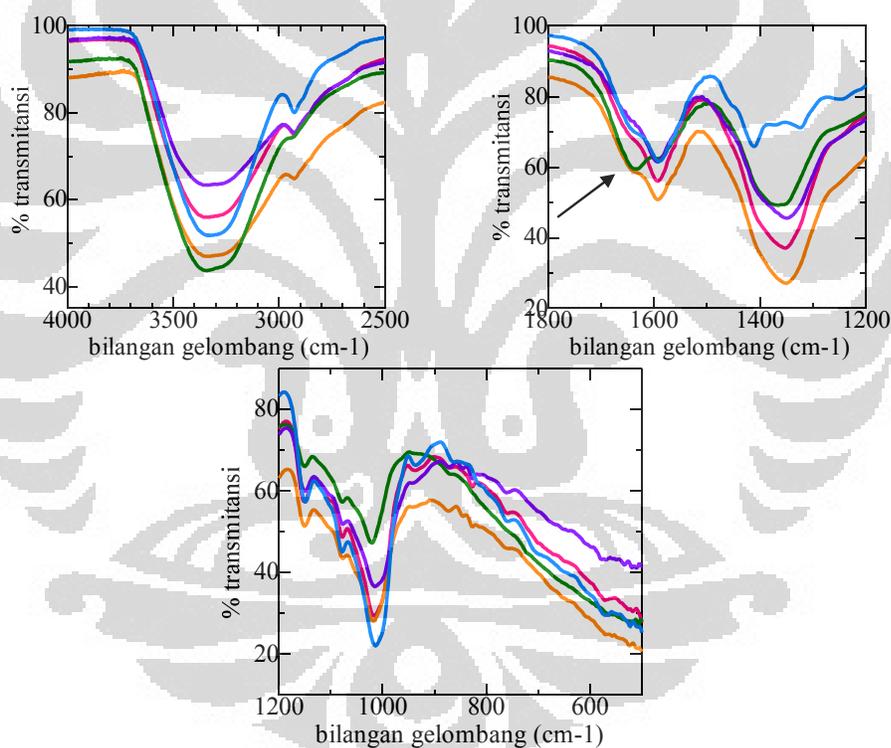
Gambar 4.53 Spektra UV-Vis pada beberapa variasi waktu sintesis Ag/alginat, yaitu 15, 30, 45 dan 60 detik (dari bawah ke atas)

Mekanisme reduksi dalam sintesis nanopartikel Ag dapat dipelajari dari beberapa data hasil eksperimen. Yang pertama adalah dari spektra UV-Vis. Yang kedua adalah dari spektra FTIR yang menunjukkan pergeseran dan perubahan intensitas pada bilangan gelombang tertentu serta adanya pembentukan puncak baru yang mengindikasikan adanya ikatan baru yang terbentuk selama sintesis. Yang ketiga adalah dari perubahan pH antara sebelum dan sesudah reaksi, serta pengaruh perubahan pH terhadap efektivitas sintesis, yang menunjukkan keterlibatan gugus H^+ dan OH^- dalam reaksi serta kaitannya dengan pembentukan kompleks maupun ikatan hidrogen.

Pembentukan kompleks antara alginat dan Ag juga didukung oleh spektra UV-Vis pada berbagai variasi waktu (Gambar 4.53). Dengan berjalannya waktu, panjang gelombang alginat bergeser yaitu dari 254 nm menjadi 256 nm menjadi 270 nm, pada perubahan waktu dari 15–30–45 detik. Hal ini menunjukkan terjadinya interaksi antara alginat dengan nanopartikel Ag, yang mengakibatkan densitas elektron bergeser ke arah interaksi baru yang terbentuk antara gugus pendonor elektron dalam alginat dengan nanopartikel Ag. Dengan demikian reaksi

reduksi Ag^+ menjadi Ag^0 didahului oleh pembentukan kompleks. Pada Gambar 4.53 juga terlihat bahwa mulai detik ke-45, intensitas puncak alginat telah menurun dengan signifikan, dan terjadi perubahan puncak menjadi *shoulder*. Hal ini mengindikasikan perubahan kuantitas akibat perubahan struktur yang terjadi.

Berdasarkan spektra FTIR (Gambar 4.50), pergeseran bilangan gelombang maupun penurunan intensitas pada puncak $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, maupun $-\text{C-O-C-}$ menunjukkan terjadinya interaksi antara nanopartikel Ag dan alginat dengan gugus fungsional tersebut. Hal ini tidak jauh berbeda dengan fenomena yang terjadi pada sintesis nanopartikel Au. Pengujian FTIR lebih lanjut diperlihatkan pada beberapa variasi waktu (Gambar 4.54).



Gambar 4.54 Spektra FTIR alginat (biru) dan nanopartikel Ag/alginat pada berbagai variasi waktu irradiasi (15-60 detik, dari atas ke bawah)

Gambar 4.54 A memperlihatkan bahwa puncak $-\text{OH}$ (sekitar $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) relatif tidak menunjukkan pergeseran yang berarti namun pada waktu irradiasi selama 60 detik puncak tersebut relatif lebih sempit dibandingkan dengan puncak pada detik ke-45, namun sedikit lebih lebar dibandingkan dengan puncak

dalam spektrum alginat. Seperti telah dibahas pada sub-bab tentang mekanisme reduksi dalam sistem Au/alginat, dalam sistem Ag/alginat juga dapat dimungkinkan terjadi pemutusan ikatan hidrogen antar gugus karboksilat yang makin intensif pada waktu irradiasi yang makin lama. Namun di sisi lain pembentukan gugus –OH alkohol yang baru juga makin intensif sehingga hal tersebut dapat menjelaskan perubahan lebar maupun intensitas puncak pada daerah gugus fungsi tersebut. Pada detik ke-45 pembentukan gugus –OH alkohol yang baru diikuti oleh pembentukan ikatan hidrogen berjalan dengan simultan menghasilkan karakteristik puncak yang cukup lebar. Pelebaran puncak ke arah kanan (*red-shift*) tersebut juga disebabkan oleh pembentukan nanopartikel Ag sangat signifikan pada kondisi ini sebagaimana terlihat dari puncak SPR yang tajam dan penurunan intensitas puncak pada spektrum UV alginat yang sangat signifikan (Gambar 4.53). Pada detik ke-60, masih terjadi kenaikan intensitas puncak SPR meskipun tidak terlalu besar, yang mengindikasikan bahwa pembentukan nanopartikel Ag berlangsung namun laju pembentukan gugus –OH relatif lebih rendah dibandingkan dengan laju pemutusan ikatan hidrogen.

Tabel 4.9 pH awal dan akhir dalam sintesis nanopartikel Ag/alginat (rasio volume Ag^+ : alginat = 1:5, konsentrasi awal Ag^+ = 0,50 mM dan alginat = 0,0375% b/v)

Waktu irradiasi (detik)	pH awal	pH akhir
15	9,99 – 10,08	9,54
30	9,99 – 10,08	9,41
45	9,99 – 10,08	9,36
15	10,9	10,30
30	10,85	10,11
45	10,9	9,97
60	10,9	9,82
120	10,25	9,78

Gambar 4.54 B menunjukkan bahwa puncak pada daerah sekitar 1600 cm^{-1} , yaitu untuk gugus karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) dari anion karboksilat ($-\text{COO}^-$) juga mengalami pergeseran. Pada awalnya, puncak tersebut membentuk puncak yang jelas dan cukup tajam pada daerah sekitar 1590 cm^{-1} , dan *shoulder* pada daerah sekitar 1636 cm^{-1} , yang diperkirakan merupakan bentuk gugus karboksilat yang

terprotonasi. Dengan berjalannya waktu hingga 45 detik, puncak pada daerah sekitar 1590 cm^{-1} relatif tidak mengalami perubahan. Namun puncak pada daerah sekitar 1636 cm^{-1} yang awalnya berbentuk *shoulder*, dan setelah 15 hingga 45 detik masih juga berbentuk *shoulder*, setelah 60 detik berubah menjadi puncak yang jelas dan agak tajam, yaitu pada $1633,9\text{ cm}^{-1}$.

Setelah diirradiasi selama 60 detik, intensitas puncak pada daerah sekitar 1590 cm^{-1} menurun dan hanya membentuk *shoulder*. Hal ini mengindikasikan bahwa gugus karboksilat terprotonasi semakin banyak dengan semakin lamanya waktu irradiasi. Fenomena tersebut didukung oleh data penurunan pH yang terjadi dalam proses sintesis, sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 4.9. Penurunan pH tersebut dapat dimungkinkan oleh reaksi kombinasi antara radikal karboksilat ($-\text{COO}\cdot$) dengan radikal $\text{H}\cdot$ yang terbentuk selama proses irradiasi menghasilkan $-\text{COOH}$ kembali.

Dengan semakin lamanya waktu irradiasi, puncak untuk stretching $-\text{C}-\text{O}-$ pada daerah sekitar 1015 cm^{-1} yang karakteristik untuk ikatan glikosida semakin bergeser ke kiri, yaitu ke arah nilai yang lebih besar (*blue shift*). Hal ini mengindikasikan terjadinya pemutusan pada ikatan tersebut. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 4.10. yang menunjukkan bahwa pergeseran *blue-shift* tersebut makin intensif dengan makin lamanya waktu.

Tabel 4.10 Bilangan gelombang puncak FTIR nanopartikel Ag/alginat pada berbagai variasi waktu irradiasi

Waktu irradiasi (detik)	Bilangan gelombang (cm^{-1}) Puncak untuk $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$
15	1015,8
30	1015,8
45	1017,9
60	1021,9

Intensitas puncak pada daerah 930 cm^{-1} (yang karakteristik untuk $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ikatan glikosida) makin berkurang dengan berjalannya waktu dan pada detik ke-60 puncak tersebut menghilang, mengindikasikan bahwa pemutusan ikatan glikosida makin intensif dengan makin lamanya waktu irradiasi. Data tersebut

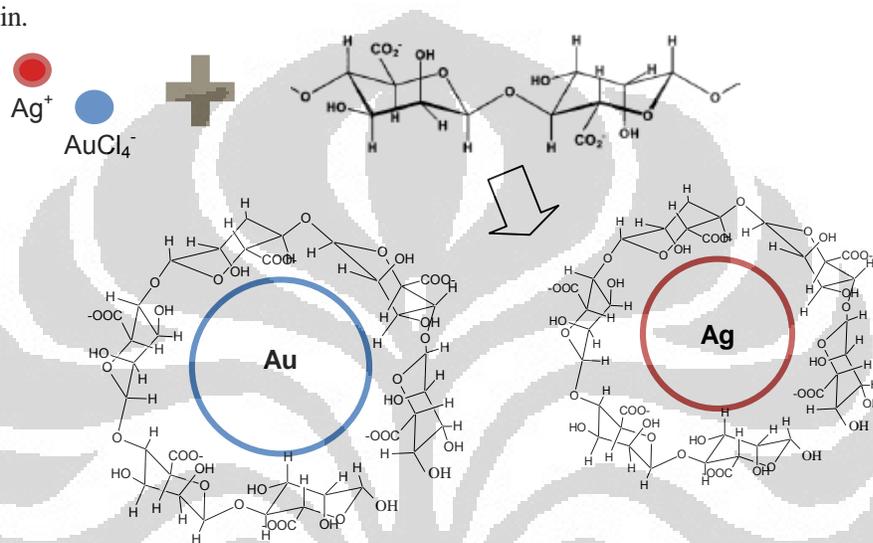
mendukung penjelasan sebelumnya tentang pembentukan radikal yang melibatkan pemutusan ikatan glikosida.

Radikal alginat yang terbentuk akan berinteraksi dengan Ag^+ dan reaksi reduksi terjadi, menghasilkan Ag^0 yang kemudian membentuk kluster nanopartikel Ag hingga ukuran tertentu. Seperti telah dibahas dalam sub-bab pengaruh waktu irradiasi, pada waktu yang lebih lama dari waktu optimum, agregasi dapat terjadi, menghasilkan ukuran partikel yang makin besar. Jika tidak dikontrol, laju agregasi yang tidak seragam akan menghasilkan partikel dengan polidispersitas yang tinggi. Pada waktu optimum, jika reaksi dihentikan, maka alginat yang berada pada permukaan nanopartikel akan menata diri dan bertindak sebagai *capping agent* yang menghalangi terjadinya interaksi antar partikel. Tahapan ini merupakan tahapan stabilisasi nanopartikel.

Tahapan stabilisasi nanopartikel Ag tidak berbeda dibandingkan dengan stabilisasi nanopartikel Au, yaitu melibatkan efek sterik polimer maupun tolakan elektrostatik gugus anion karboksilat yang bermuatan negatif. Stabilisasi elektrostatik relatif lebih efektif dibandingkan dengan stabilisasi sterik karena alginat yang digunakan juga berperan tidak hanya sebagai penstabil tapi juga pereduksi, sehingga meningkatkan stabilisasi sterik dengan peningkatan konsentrasi alginat akan meningkatkan densitas inti partikel dan dengan sendirinya memudahkan terjadinya agregasi. Hal ini dapat dilihat dengan jelas pada sintesis nanopartikel Ag dengan alginat 0,25 % b/v (Gambar 4.34 C). Stabilisasi elektrostatik yang efektif dapat dilihat dari hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Ag dengan pH 12 (Gambar 4.38 C).

Secara umum mekanisme reduksi dan stabilisasi dalam sintesis nanopartikel Au dan Ag melibatkan tahapan yang sama, namun dengan laju nukleasi dan pertumbuhan yang berbeda karena karakteristik yang berbeda antara kedua logam tersebut, misalnya dari segi potensial reduksi, reaktivitas dan kestabilan dalam pembentukan kompleks maupun afinitas antar partikel. Dalam kasus tertentu yaitu pada $\text{pH} > 10$, pembentukan nanopartikel Ag dapat terjadi melalui pembentukan Ag_2O terlebih dahulu, dan hal ini dapat dimungkinkan terjadi, sebagaimana telah dilaporkan dalam penelitian sebelumnya (Yamada *et.al.*, 2010, Toisawa *et.al.*, 2010).

Mekanisme reduksi dan stabilisasi maupun interaksi antara nanopartikel Au dan Ag dengan alginat dapat digambarkan secara skematik sebagai berikut (Gambar 4.55). Meskipun tidak digambarkan secara tiga dimensi, namun Gambar 4.55 memperlihatkan bahwa gugus COO^- yang tersisa setelah proses reduksi akan menata diri untuk mengikat nanopartikel logam dan sebagian yang lain akan menjauhi logam dan membentuk tolakan elektrostatis dengan gugus COO^- yang lain.



Gambar 4.55 Penggambaran reaksi yang terjadi antara nanopartikel Au dan Ag dengan alginat serta pelapisan alginat pada permukaan nanopartikel Au dan Ag

Sebagaimana telah dijelaskan di bagian pendahuluan, berbagai teknik sintesis nanopartikel Au dan Ag telah dilakukan oleh banyak peneliti, dengan memanfaatkan berbagai macam biomaterial baik sebagai penstabil maupun pereduksi sekaligus penstabil. Teknik inkubasi dengan *rotary shaker*, ultrasonik, otoklaf, fotokimia, pengadukan magnetik, irradiasi sinar γ , maupun pemanasan di bawah sinar matahari, telah terbukti menghasilkan nanopartikel Au dan/atau Ag dengan karakteristik yang bervariasi. Karakteristik nanopartikel yang dihasilkan dari beberapa penelitian tersebut diringkas dalam Tabel 4.11.

Secara umum, nanopartikel yang dihasilkan menggunakan berbagai teknik tersebut berbentuk bulat pada kondisi eksperimen yang optimum, meskipun di antaranya ada yang masih mengandung sejumlah kecil bentuk-bentuk yang lain, misalnya batang dan segitiga. Ukuran partikel yang diperoleh pada umumnya

cukup kecil yaitu < 30 nm, dengan indeks polidispersitas yang bervariasi. Sebagian masih memiliki rentang ukuran yang cukup lebar, namun beberapa di antaranya cukup homogen. Dibandingkan dengan metode sintesis lain yang ditampilkan dalam Tabel 4.11, nanopartikel Au dan Ag yang disintesis dengan teknik irradiasi gelombang mikro (yang dipelajari dalam penelitian ini) menghasilkan ukuran partikel yang paling kecil. Selain itu, ukuran maupun bentuk partikel yang diperoleh dengan teknik irradiasi gelombang mikro relatif homogen, dibandingkan dengan teknik lainnya. Hal ini menunjukkan peranan gelombang mikro sebagai sumber energi yang dapat menghasilkan pemanasan yang homogen dalam campuran pereaksi sehingga laju nukleasi dalam pembentukan nanopartikel juga homogen. Homogenitas dalam hal ukuran dan bentuk partikel juga dipengaruhi oleh peranan alginat sebagai penstabil, yang menyediakan gugus-gugus yang berinteraksi secara efektif dengan nanopartikel Au dan Ag dan menghambat proses pertumbuhan (*growth*) nanopartikel sehingga tidak terjadi agregasi yang tak terkendali. Hal inilah yang menghasilkan pembentukan nanopartikel dengan ukuran yang terkontrol.

Ukuran partikel yang diharapkan sebenarnya tidak selalu harus di bawah 10 nm, namun bergantung pada aplikasi dari nanopartikel tersebut. Ukuran yang sangat kecil (< 10 nm) dibutuhkan jika nanopartikel akan diaplikasikan sebagai katalis, karena efektivitas katalitik pada ukuran > 10 nm turun dengan drastis, khususnya untuk nanopartikel Au. Namun jika nanopartikel logam akan diaplikasikan pada sistem emulsi, khususnya yang berkaitan dengan aplikasi ke dalam bidang biomedis, misalnya untuk terapi fototermal, maka ukuran partikel yang diharapkan adalah berada dalam rentang puluhan hingga sekitar 100 nm. Selain itu, untuk dapat diaplikasikan dalam terapi fototermal, maka nanopartikel logam harus dapat menyerap radiasi daerah inframerah dekat. Untuk tujuan tersebut, nanopartikel harus diatur sehingga memiliki ukuran partikel tertentu yang cukup besar atau memiliki bentuk selain bulat.

Tabel 4.11 Perbandingan berbagai teknik sintesis nanopartikel Ag dengan memanfaatkan biomaterial sebagai penstabil dan/atau pereduksi

Biomaterial	Teknik sintesis	Ukuran partikel (nm)	Bentuk partikel	Waktu optimum
<i>Azadirachta indica</i> (Neem) (R&S) (Tripathy <i>et.al.</i> , 2010)	inkubasi dalam <i>rotary shaker</i> pada 120 rpm	10-20	bulat	4 jam
Pati (S) D-glukosa (R) (Vasileva <i>et.al.</i> , 2011)	ultrasonik	14.4 ± 3.3	sebagian besar bulat, sedikit diantaranya batang	1 jam
Gum olibanum (<i>Boswellia serrata</i>) (R & S) (Kora <i>et.al.</i> , 2012)	otoklaf pada 121°C dan 103 kPa	7.5 ± 3.8	bulat	30 menit
Gum kondagogu (<i>Cochlospermum gossypium</i>) (R&S) (Kora <i>et.al.</i> , 2010)	otoklaf pada 121°C dan 15 psi	sekitar 11,2 dan 4,5 ^a , 3 (hampir 70%) ^b	bulat	30 menit 60 menit
<i>Cyamopsis tetragonaloba</i> (guar gum) (R&S) (Pandey <i>et.al.</i> , 2012)	pengadukan magnetik pada 70°C	~8	bulat	90 menit
kalsium alginat (S) (Saha <i>et.al.</i> , 2010)	fotokimia	<10	bulat	40 menit
natrium alginat (S) (Liu <i>et.al.</i> , 2009)	irradiasi γ	6-30	bulat, dengan sejumlah kecil segitiga	tidak disebutkan
<i>Cassia angustifolia</i> (R&S) (Amaladhas <i>et.al.</i> , 2012)	pemanasan di bawah sinar matahari	9-31 (rata-rata 21,6)	bulat	10 menit
natrium alginat (R&S)*	irradiasi dengan gelombang mikro	3,564	bulat	2 menit

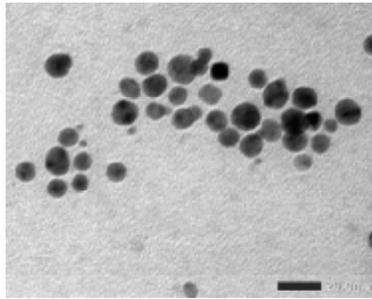
S = penstabil, R = pereduksi, ^a30 min, ^b60 min, *dalam penelitian ini

Meskipun teknik sintesis nanopartikel Au dan Ag dengan menggunakan alginat dan irradiasi gelombang mikro sdapat menghasilkan ukuran partikel yang sangat kecil dan bentuk partikel yang bulat, namun pada pengaturan beberapa variabel eksperimen tertentu (konsentrasi pereaksi, rasio prekursor logam/alginat, pH) akan didapatkan rentang ukuran partikel yang bervariasi dari ukuran kecil hingga besar maupun bentuk partikel yang bervariasi dari bentuk bulat hingga selain bulat, seperti tercantum dalam Tabel 4.4.

Kelebihan lainnya dari teknik sintesis yang digunakan dalam penelitian ini adalah, waktu reaksi optimum yang dibutuhkan paling singkat yaitu hanya dalam hitungan menit, sedangkan sebagian teknik yang lain ada yang membutuhkan waktu hingga hitungan jam. Hal ini disebabkan oleh pemanasan dielektrik yang langsung mengenai dipol-dipol/ion-ion yang terlibat dalam reaksi, sehingga tidak dibutuhkan waktu yang lama untuk mencapai energi yang cukup untuk terjadinya reaksi, dan dengan demikian reaksi menjadi lebih cepat. Fenomena tersebut menunjukkan bahwa teknik sintesis dengan bantuan irradiasi gelombang mikro memiliki efisiensi waktu yang tinggi.

4.4 Energi stabilisasi nanopartikel Au/alginat dan Ag/alginat

Karena ukuran dan bentuk nanopartikel sangat berkaitan dengan karakteristiknya dan dengan sendirinya berpengaruh terhadap aplikasinya, maka monodispersitas merupakan karakteristik yang sangat krusial dalam sintesis suatu nanopartikel, dan distribusi ukuran yang sempit serta bentuk yang seragam akan lebih disukai. Ukuran dan distribusi ukuran dapat divariasikan dengan mengatur kinetika beberapa proses yang saling berkompetisi. Secara umum, ukuran nanopartikel ditentukan oleh jumlah atom yang dihasilkan dan jumlah nanopartikel yang terbentuk, yang bergantung pada kinetika nukleasi dan pertumbuhan nanopartikel. Distribusi ukuran yang lebih homogen dapat dicapai dengan memisahkan tahapan nukleasi dan pertumbuhan dan dengan pertumbuhan yang terkontrol. Kinetika dari beberapa proses yang saling berkompetisi tersebut dapat diatur dengan mengatur antara lain konsentrasi prekursor logam, pereduksi, penstabil, dan kondisi eksperimen seperti temperatur, tekanan, dan tipe pelarut (Zhang *et.al.*, 2010).



Gambar 4.56 Hasil pengujian TEM untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada kondisi optimum (*scale bar* = 20 nm)

Hasil pengujian dengan TEM yang diperoleh untuk kondisi sintesis optimum menunjukkan bahwa sebagian besar nanopartikel Au berbentuk hampir bulat dan terpisah satu sama lain dengan jarak tertentu yang relatif sama (Gambar 4.56). Hal ini menunjukkan bahwa nanopartikel cenderung untuk tidak berinteraksi satu sama lain sehingga kemungkinan terjadinya agregasi relatif kecil dan nanopartikel dikatakan relatif stabil.

Gaya interaksi antar partikel koloidal, termasuk nanopartikel, dalam sistem suspensi, emulsi, maupun dispersi dalam fasa air, memainkan peran penting dalam menentukan berbagai sifat-sifat material antara lain sifat mekanis, reaktivitas dan sifat antarmuka. Hal ini disebabkan karena sifat-sifat material tersebut sangat bergantung terhadap besaran dan rentang energi pada permukaan. Selain itu, dari sudut pandang kinetika, gaya interaksi tersebut menentukan kinetika self-assembly material pemodifikasi pada permukaan partikel (Moreno-Atanasio *et.al.*, 2009). Secara termodinamik, suatu sistem dispersi koloid cenderung untuk mengalami agregasi. Hal ini menyebabkan perlunya suatu energi *barrier* yang cukup signifikan untuk menghambat kecenderungan tersebut (Lu, 2008). Agregasi dapat mereduksi luas area spesifik dan energi bebas antarmuka, dan hal ini mengurangi reaktivitas partikel (Rakhshae, 2011).

Untuk dapat mengontrol energi interaksi antar partikel pada sistem dispersi koloid, maka dibutuhkan pemahaman mengenai jenis interaksi yang berpengaruh dalam sistem tersebut, baik berupa interaksi tarik-menarik maupun tolak-menolak. Dengan semakin banyaknya komponen yang terlibat dalam sistem dispersi, misalnya adanya polimer, ion penyeimbang, atau surfaktan, maka jenis interaksi yang terjadi juga semakin kompleks. Dengan mendefinisikan setiap jenis interaksi

yang mungkin terjadi dalam bentuk persamaan matematis, maka hubungan antar variabel yang terlibat dalam interaksi dapat dijelaskan, begitu juga faktor-faktor yang berpengaruh terhadap kekuatan interaksi.

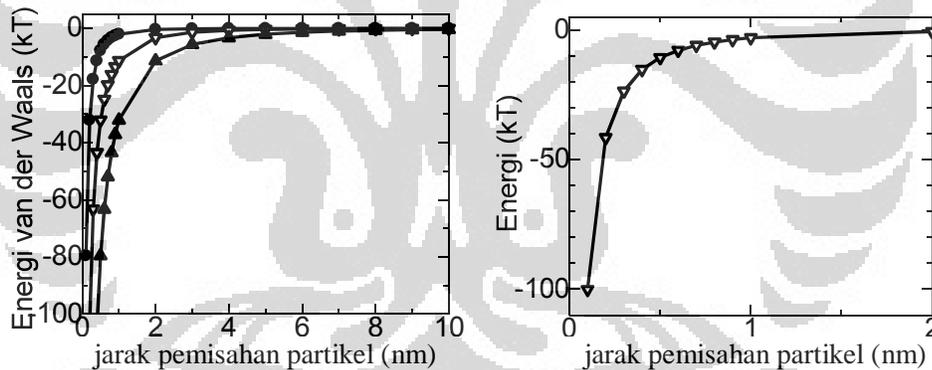
Dalam kasus nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate yang disintesis dalam penelitian ini, alginate tidak hanya berfungsi sebagai pereduksi, namun juga pemodifikasi atau penstabil, yaitu dengan cara menata diri di sekeliling permukaan nanopartikel untuk menghambat interaksi tarik-menarik van der Waals antar nanopartikel. Selain lapisan biopolimer, terdapat juga ion-ion yang berperan dalam proses penstabilan partikel, yang berasal dari penambahan larutan HCl dan NaOH, yang sekaligus bertujuan untuk mengatur pH suspensi. Karena baik polimer maupun ion digunakan dalam proses penstabilan, maka dapat diperkirakan bahwa energi interaksi elektrostatik maupun sterik ikut terlibat. Berdasarkan informasi tersebut, maka energi interaksi yang mungkin terlibat adalah energi interaksi van der Waals ($E_{vdw}(h)$), energi interaksi elektrostatik ($E_{es}(h)$), dan energi interaksi sterik ($E_{ster}(h)$). Meskipun lapisan sterik dan lapisan ganda listrik tidak berdiri sendiri dan memiliki ketergantungan satu sama lain, namun untuk memperhitungkan stabilitas sistem suspensi, diasumsikan bahwa energi interaksi yang berbeda bersifat aditif. Idealnya energi interaksi total antar nanopartikel Au/alginate atau Ag/alginate merupakan penjumlahan dari ketiga energi yang telah disebutkan sebelumnya, atau dituliskan sebagai,

$$E_T(h) = E_{vdw}(h) + E_{es}(h) + E_{ster}(h) \dots\dots\dots 4.14$$

4.4.1 Energi stabilisasi nanopartikel Au/alginate

Energi interaksi tarik-menarik antar partikel (energi van der Waals) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.14 (Lu, 2008). Untuk interaksi antar partikel Au, konstanta Hamaker memiliki nilai sebesar $45,3 \times 10^{-20}$ J (Bargeman dan Vanvoors, 1972). Dengan menggunakan persamaan 2.14, energi interaksi van der Waals untuk nanopartikel Au/alginate dengan ukuran partikel 4,828 nm atau $a = 2,414$ nm (yang disintesis pada pH 10) dapat dihitung pada rentang jarak pemisahan partikel (D) hingga 20 nm. Persamaan 2.14 berlaku jika diasumsikan kedua partikel berbentuk bulat dan memiliki radius yang sama.

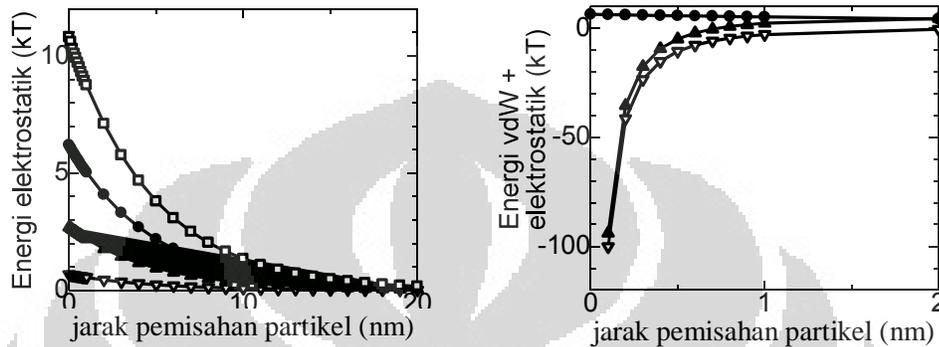
Energi interaksi van der Waals bernilai negatif karena gaya tersebut merupakan gaya tarik-menarik. Berdasarkan persamaan 2.14, energi interaksi van der Waals hanya bergantung pada radius partikel. Semakin besar radius partikel, energi van der Waals makin besar (makin negatif), mengindikasikan bahwa kecenderungan untuk mengalami tarik-menarik van der Waals makin besar. Kurva energi interaksi van der Waals yang diperoleh berdasarkan persamaan 2.14 (Gambar 4.56 kiri), menunjukkan bahwa pada jarak antar partikel yang sangat besar, energi tersebut mendekati nilai nol. Namun pada jarak antar partikel yang cukup kecil, energi tersebut makin negatif dengan pola penurunan yang cukup signifikan, dan pada jarak mendekati nol, energi bernilai tak terhingga. Makin negatifnya energi tersebut mengindikasikan makin besarnya gaya lain yang dibutuhkan untuk menghambat terjadinya tarik-menarik van der Waals. Beberapa gaya yang sering diaplikasikan untuk stabilisasi sistem koloid adalah gaya tolak-menolak elektrostatis dan gaya tolak-menolak sterik.



Gambar 4.57 Kiri : Kurva energi interaksi van der Waals untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada berbagai nilai radius partikel ($a = 2, 5, 10$ nm, dari atas ke bawah). Kanan : kurva energi interaksi van der Waals untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada pH 10 ($a = 2,414$ nm)

Energi interaksi elektrostatis dihitung untuk memperkirakan seberapa besar tolak-menolak antar muatan listrik yang sama jika kedua partikel saling mendekat. Jika energi tersebut cukup besar maka tarik-menarik van der Waals dapat diatasi sehingga proses agregasi dapat dihindari. Dengan menggunakan persamaan 2.15–2.17, besarnya energi tolak-menolak elektrostatis dapat dihitung

pada rentang jarak antar partikel tertentu. Salah satu persyaratan untuk perhitungan energi adalah potensial permukaan partikel harus < 50 mV, dengan demikian sistem koloid nanopartikel Au/alginat dengan potensial zeta -30 mV atau lebih rendah dapat dijelaskan secara baik.



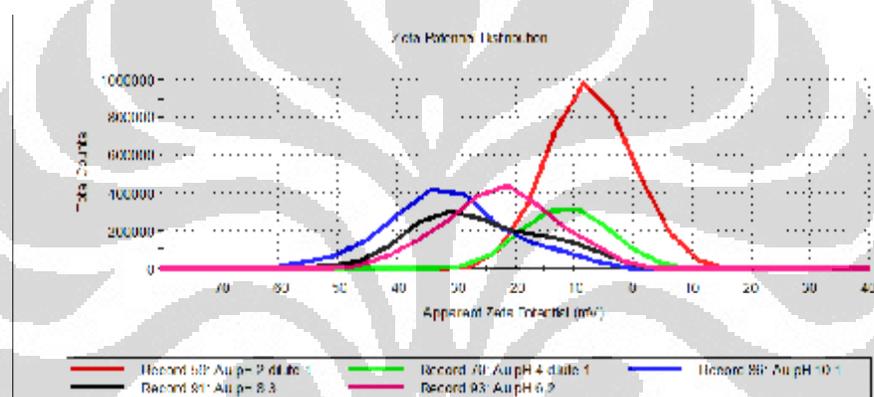
Gambar 4.58 Kiri : Energi tolakan elektrostatik sistem koloid Au/alginat pada berbagai nilai potensial zeta (-40 , -30 , -20 , -10 mV, dari atas ke bawah). Kanan : Energi elektrostatik pada potensial zeta = -30 mV (●), energi van der Waals (∇), dan energi total (elektrostatik + van der Waals) (▲)

Pada kondisi yang dipelajari, perhitungan energi stabilisasi difokuskan pada ukuran partikel yang relatif kecil, yang diperoleh dari hasil sintesis dengan AuCl_4^- $0,20$ mM pada pH 10. Pada kondisi tersebut ukuran nanopartikel Au/alginat adalah sebesar $4,828$ nm ($a = 2,414$ nm) sehingga karena nilai κ adalah $0,2087$, maka nilai κa adalah $0,5038$ atau < 5 . Oleh karena itu hanya persamaan 2.17 yang digunakan.

Berdasarkan hasil percobaan, ditemukan bahwa potensial zeta nanopartikel Au/alginat bernilai negatif dan nilai tersebut makin besar (makin negatif) dengan meningkatnya pH. Pada kondisi pH di atas 6, didapatkan nilai potensial zeta yang cukup negatif yaitu di atas -25 mV, sehingga dapat diduga bahwa sistem tersebut cukup stabil jika stabilisasi hanya bergantung pada segi elektrostatik. Namun jika memperhitungkan perbedaan ukuran partikel, stabilisasi elektrostatik tidak hanya dilihat dari nilai potensial zeta, karena nilai energi tolak-menolak elektrostatik juga dipengaruhi oleh ukuran partikel. Dengan semakin besarnya ukuran partikel, maka nilai energi tersebut juga makin tinggi (Fendler, 1998). Pada kasus

nanopartikel Au/alginat, pH sintesis yang berbeda akan menghasilkan ukuran partikel yang berbeda juga. Sebagaimana telah dibahas sebelumnya, pada pH rendah, ukuran partikel relatif besar dan pada pH yang cukup tinggi, ukuran partikel relatif kecil.

Gambar 4.58 kiri menunjukkan bahwa potensial zeta memainkan peran yang cukup penting dalam stabilisasi elektrostatis. Dengan makin meningkatnya potensial zeta, interaksi tolak-menolak makin intensif, sehingga energi interaksi tolak-menolak elektrostatis makin besar. Hal ini menguntungkan dalam stabilisasi sistem koloid karena makin besarnya energi elektrostatis dapat menghasilkan energi total yang cukup positif.



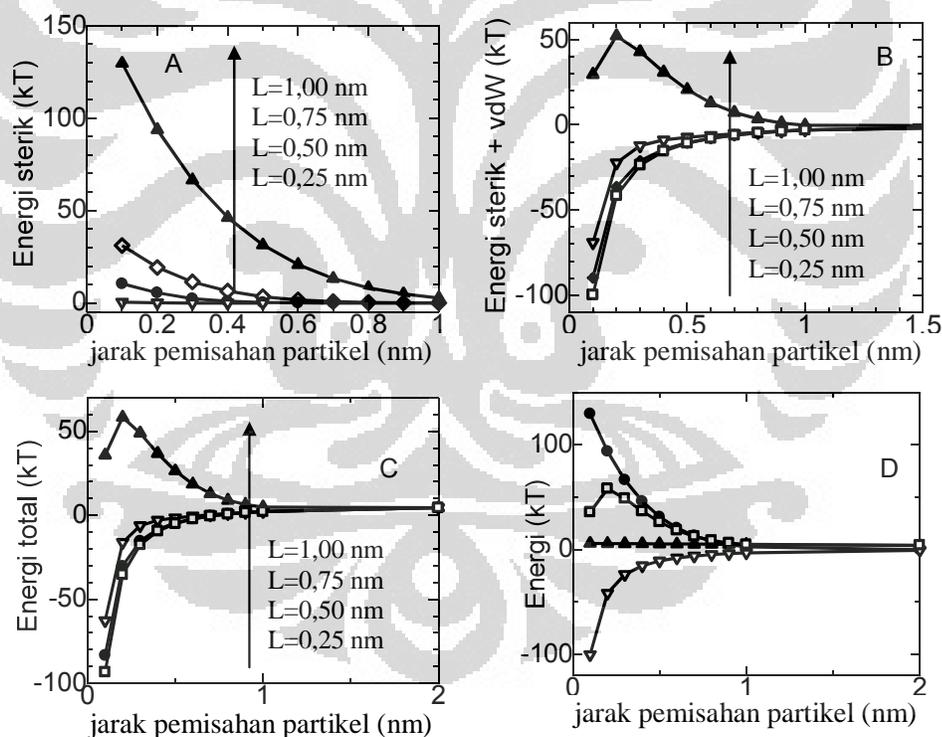
Gambar 4.59 Kurva distribusi potensial zeta nanopartikel Au/alginat pada berbagai pH ($\text{AuCl}_4^- = 0,20 \text{ mM}$, alginat = 0,375 % b/v)

Dalam penelitian ini, potensial zeta sangat dipengaruhi oleh pH. Dengan meningkatnya pH, potensial zeta cenderung meningkat atau makin negatif (Gambar 4.25, Tabel 4.12). Hal ini menjelaskan kestabilan nanopartikel pada pH tinggi yang relatif lebih besar dibandingkan dengan pada pH rendah sehingga didapatkan ukuran partikel yang relatif lebih kecil pada pH tinggi. Untuk sistem Au/alginat, sintesis pada pH 2 dapat berjalan namun menghasilkan koloid yang tidak stabil. Koloid yang dihasilkan pada kondisi tersebut berwarna ungu yang sesuai dengan ukuran partikel yang cukup besar dan dengan indeks polidispersitas tinggi (16,36 nm (82,9 % volume), 91,41 nm (3,1 % volume), 257,1 nm (3,5 % volume)). Pada pH 10, dengan konsentrasi alginat yang sama (0,25 % b/v), ukuran partikel Au/alginat adalah sebesar 4,828 nm (80,3 % volume) dan 13,230 nm (19,3 % volume).

Tabel 4.12 Ukuran partikel dan potensial zeta nanopartikel Au/alginat pada berbagai variasi pH

pH	Potensial zeta (mV)	Ukuran partikel rata-rata (nm)
2	-7,18	86,560
4	-11,3	19,740
6	-22,4	8,501
8	-25,8	5,464
10	-30,3	4,828

Jika dibandingkan dengan energi stabilisasi sterik yang akan dibahas dalam paragraf selanjutnya, nilai energi stabilisasi elektrostatik relatif kecil, dan tidak cukup besar untuk mengatasi tarik-menarik van der Waals. Terlebih lagi jika digunakan polimer dengan berat molekul tinggi seperti alginat yang digunakan dalam percobaan ini, kemampuan stabilisasi sterik menjadi cukup besar.



Gambar 4.60 A. Kurva energi sterik untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada pH 10. B. Kurva gabungan antara E_{vdW} dan E sterik. C. Kurva gabungan antara E_{vdW} , E elektrostatik ($\zeta = -30,33$ mV) dan E sterik. D. Kurva energi sterik ($L = 10$ nm) (\bullet), energi total (\square), energi elektrostatik ($\zeta = -30,33$ mV) (\blacktriangle), dan energi van der Waals ($a = 2,414$ nm) (∇)

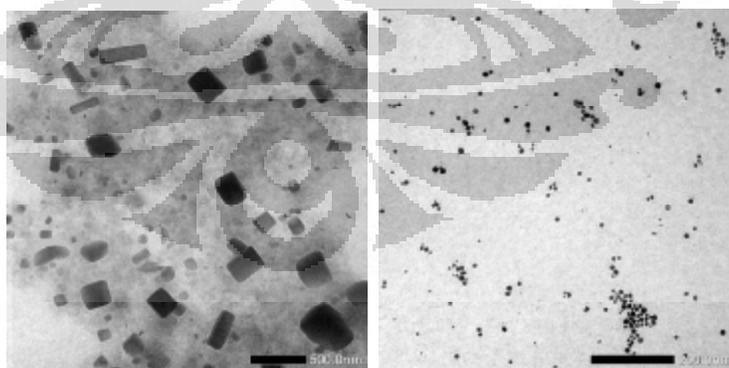
Perubahan pH tidak hanya mempengaruhi besarnya potensial zeta namun juga ukuran partikel (Gambar 4.25 kiri, Tabel 4.12), sehingga dalam perhitungan energi interaksi, perubahan pH mempengaruhi energi elektrostatis dan energi van der Waals. Dengan meningkatnya pH, potensial zeta meningkat dan ukuran partikel makin kecil, sehingga energi elektrostatis makin besar dan energi van der Waals makin kecil. Hal ini menguntungkan bagi stabilisasi nanopartikel secara keseluruhan.

Dalam sistem koloid nanopartikel yang dipelajari, alginat tidak hanya berfungsi sebagai pereduksi, namun juga melapisi permukaan nanopartikel yang dihasilkan dan berfungsi sebagai penstabil, sehingga faktor sterik dari struktur alginat yang *bulky* juga berpengaruh besar terhadap stabilisasi nanopartikel. Seberapa besar kemampuan faktor sterik tersebut dapat diprediksikan dengan memperhitungkan secara matematis nilai energi tolakan sterik. Energi tolakan sterik merupakan gabungan dari energi pencampuran ($E_{\text{mix}}(h)$) dan energi elastis ($E_{\text{elastic}}(h)$), dan dapat dihitung berdasarkan persamaan 2.18 dan 2.19. Berbeda dengan $E_{\text{mix}}(h)$ yang disebabkan oleh interpenetrasi kedua lapisan polimer, $E_{\text{elastic}}(h)$ dihasilkan dari kehilangan entropi yang disebabkan oleh pemampatan lapisan polimer bagian ujung (ekor) di antara dua inti logam (Klein *et.al.*, 1983). Dengan menggunakan nilai a sebesar 2,414 nm dan nilai L yang divariasikan dalam rentang 0,25 hingga 1,0 nm, maka nilai V_f dapat dihitung dengan mengasumsikan bahwa partikel berbentuk bulat. Nilai v bernilai $2,99 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ untuk medium pendispersi air dan konstanta Flory-Huggins untuk alginat, χ , bernilai 0,24 (Klein *et.al.*, 1983).

Gambar 4.60 A menunjukkan bahwa ketebalan lapisan (L) sangat berpengaruh terhadap kemampuan stabilisasi sterik dari biopolimer alginat. Pada nilai L yang rendah, pada jarak pemisahan partikel yang cukup rendah, energi tolakan sterik bernilai 0. Pada nilai L yang lebih tinggi, ditemukan bahwa nilai energi sterik makin besar dan jarak pemisahan partikel yang makin besar untuk menghasilkan nilai energi sterik sebesar 0. Dengan demikian sangat menguntungkan untuk menggunakan konsentrasi alginat yang relatif tinggi untuk mendapatkan nanopartikel yang relatif stabil.

Hal ini mendukung hasil pengujian yang menunjukkan bahwa pada konsentrasi alginat yang relatif rendah yaitu sebesar 0,05 – 0,075 % b/v, didapatkan koloid nanopartikel Au/alginat yang tidak stabil karena laju agregasi yang relatif tinggi. Pada konsentrasi di atas 0,25 % b/v, pembentukan nanopartikel Au/alginat yang relatif stabil dapat dimungkinkan. Hal ini dapat dilihat dari TEM image (Gambar 4.61 kiri) yang menunjukkan bahwa dalam waktu penyimpanan yang sama (sekitar 2 bulan), nanopartikel Au/alginat yang disintesis pada konsentrasi rendah akan mengalami agregasi membentuk ukuran yang besar dan bentuk partikel yang selain bulat (dalam hal ini yaitu bentuk kubus).

Untuk menjelaskan besarnya pengaruh stabilisasi sterik yang lebih besar dibandingkan dengan stabilisasi elektrostatik, dapat dilihat dari perbandingan pengaruh pH dan konsentrasi alginat terhadap ukuran partikel yang dihasilkan. Meskipun pH diatur cukup basa (di atas 6), namun jika konsentrasi alginat tidak cukup tinggi, ukuran partikel yang didapatkan relatif lebih besar jika dibandingkan dengan ukuran partikel yang diperoleh pada konsentrasi alginat yang cukup tinggi. Data berikut ini menjelaskan hal tersebut. Pada pH 2 ukuran partikel Au/alginat adalah sebesar 9,819 nm (89,4 % volume), sedangkan pada pH 8 dan 10, ukuran partikel Au/alginat adalah berturut-turut sebesar 2,166 nm (99,6 % volume) dan 2,107 nm (100 % volume) jika menggunakan konsentrasi alginat sebesar 0,375 % b/v.



Gambar 4.61 Gambar TEM untuk nanopartikel Au/alginat yang disintesis pada konsentrasi alginat sebesar 0,075 % b/v (kiri) dan 0,25 % b/v (kanan), setelah waktu penyimpanan 2 bulan. *Scale bar* = 500 nm (kiri) dan 200 nm (kanan)

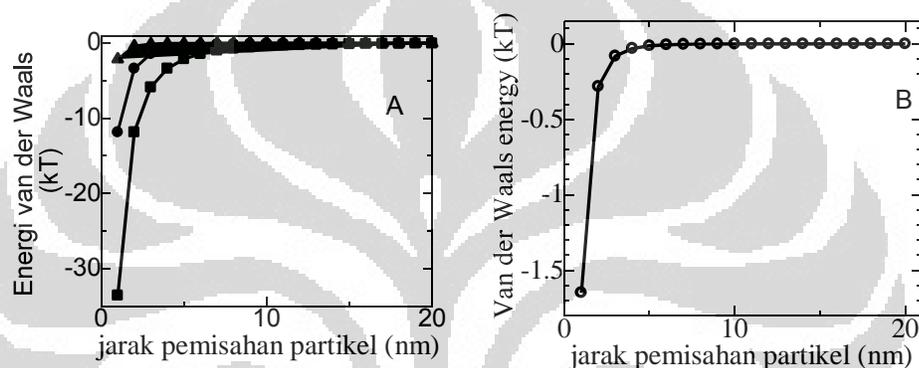
Berdasarkan Gambar 4.60 B terlihat bahwa energi sterik cukup tinggi sehingga dapat mengatasi gaya tarik-menarik van der Waals. Hal ini disebabkan oleh berat molekul alginat sebagai polimer penstabil yang cukup tinggi dan ketebalannya yang cukup untuk melapisi nanopartikel Au/Ag yang dihasilkan. Dalam sistem koloid nanopartikel yang distabilkan oleh polimer dengan berat molekul yang tinggi, dapat diduga bahwa kestabilan dapat tercapai karena kontribusi dari energi tolak-menolak sterik yang ditimbulkan oleh adsorpsi polimer pada permukaan nanopartikel. Stabilisasi sulit dicapai jika hanya mengandalkan interaksi elektrostatik. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Salah satu cara untuk meningkatkan mekanisme stabilisasi elektrostatik adalah dengan menurunkan valensi dan konsentrasi elektrolit. Namun nilai z yang paling kecil adalah 1 dengan menggunakan HCl dan NaOH dan tidak dapat direduksi lebih jauh. Alternatif lain adalah dengan menurunkan jumlah HCl dan NaOH yang digunakan sehingga $1/\kappa$ dapat ditingkatkan, berdasarkan persamaan 2.17. Penurunan konsentrasi ini dapat menimbulkan masalah lain, yang pertama, mempersulit pengaturan pH koloid yang sesuai untuk reduksi prekursor logam yang efektif, dan yang kedua adalah mempersulit dalam menjaga supaya nilai potensial zeta permukaan partikel tetap tinggi. Jika tidak demikian maka nilai energi interaksi elektrostatik tidak akan meningkat. Dengan adanya pembatasan-pembatasan tersebut maka pengaturan energi elektrostatik bukan merupakan cara yang efektif untuk mengatasi energi tarik-menarik van der Waals.

4.4.2 Energi stabilisasi nanopartikel Ag/alginat

Dengan menggunakan persamaan 2.14 dan konstanta Hamaker untuk interaksi antar partikel Ag dalam pelarut air sebesar $28,2 \times 10^{-20}$ J (Bargeman dan Vanvoors, 1972), pada kondisi radius partikel sebesar 3,564 nm (untuk nanopartikel Ag yang disintesis pada pH 10), maka energi interaksi van der Waals dapat dihitung pada rentang jarak pemisahan partikel hingga 20 nm (Gambar 4.62).

Sebagaimana untuk nanopartikel Au/alginat, perhitungan energi stabilisasi elektrostatik dan sterik dilakukan berdasarkan persamaan 2.17 dan 2.19, dengan menggunakan konstanta yang sama. Hasil perhitungan dalam bentuk

kurva disajikan dalam Gambar 4.63. Jika dibandingkan dengan energi stabilisasi untuk sistem Au/alginat, meskipun konsentrasi alginat yang digunakan berbeda jauh, namun besarnya energi stabilisasi sterik relatif tidak berbeda secara signifikan (Gambar 4.63 A). Untuk sistem Ag/alginat, pada konsentrasi alginat yang cukup tinggi, peranan alginat lebih dominan sebagai pereduksi sehingga dihasilkan densitas inti partikel yang cukup tinggi atau jarak antar partikel yang cukup dekat, sehingga kecenderungan untuk mengalami tarik-menarik van der Waals cukup besar.

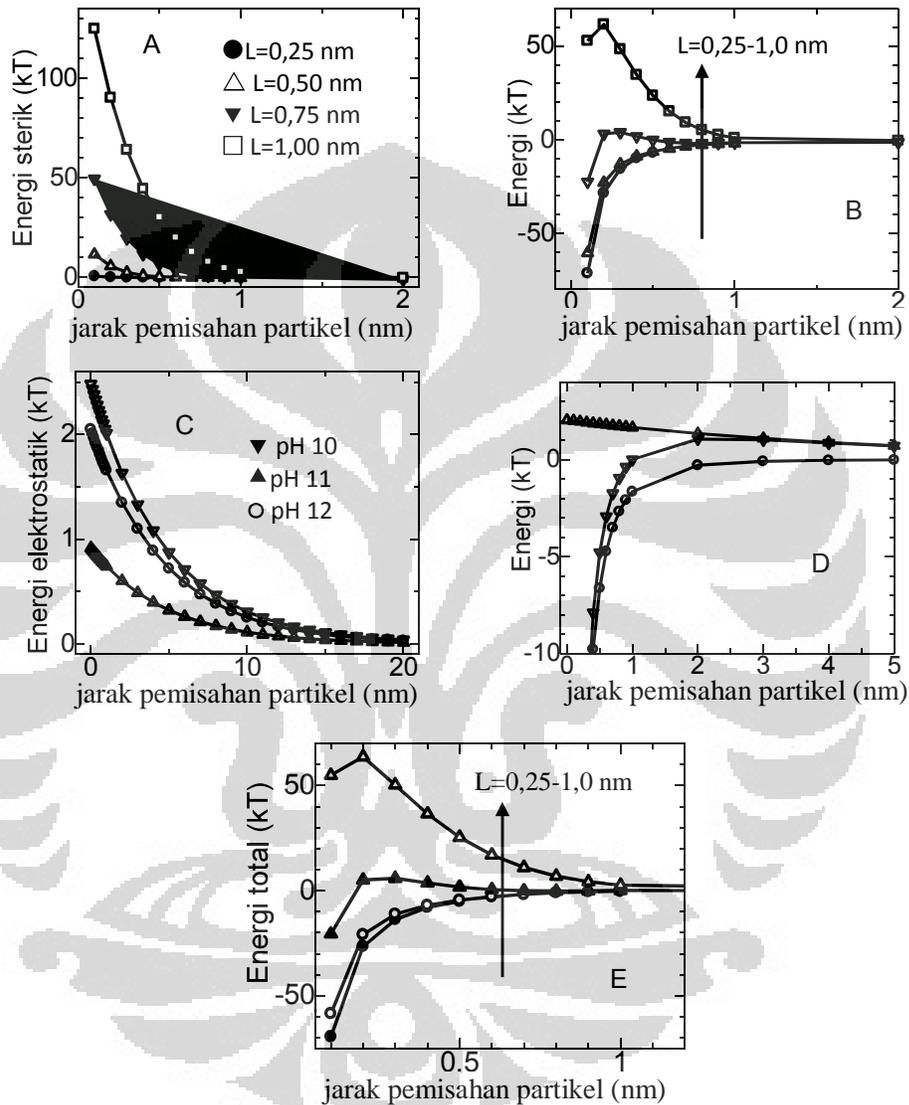


Gambar 4.62 Kurva energi interaksi van der Waals pada berbagai nilai a (2, 5, 10 nm, dari atas ke bawah) (A), dan pada nilai $d = 3,564$ nm (untuk nanopartikel Ag yang disintesis pada pH 10) (B)

Dilihat dari segi energi stabilisasi elektrostatik (Gambar 4.63 C), nilai yang didapatkan untuk sistem Ag/alginat relatif lebih kecil dibandingkan dengan Au/alginat. Hal ini dikarenakan potensial zeta pada sistem Ag/alginat lebih kecil. Pada pH 10, potensial zeta Ag/alginat hanya sebesar -20 mV sedangkan Au/alginat pada pH yang sama adalah sebesar -30,33 mV.

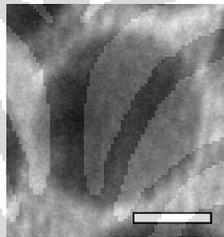
Seperti halnya yang diperoleh dalam perhitungan energi interaksi untuk nanopartikel Au/alginat, hasil yang didapatkan untuk nanopartikel Ag/alginat juga menunjukkan bahwa energi sterik memiliki kontribusi yang jauh lebih besar dibandingkan energi elektrostatik, dalam hal stabilisasi sistem koloid nanopartikel. Terlebih lagi dalam sintesis nanopartikel Ag/alginat, peran alginat sebagai pereduksi cukup besar, sehingga peningkatan konsentrasi alginat dalam jumlah kecil dapat berakibat pada pembentukan inti yang melimpah sehingga densitas inti sangat rapat dan antar partikel dapat dengan mudah berinteraksi

membentuk agregat. Jika dibandingkan dengan nanopartikel Au/alginat, rentang konsentrasi alginat yang optimum untuk pembentukan Ag/alginat dalam ukuran kecil (< 10 nm) cukup sempit (0,05 – 0,10 % b/v).



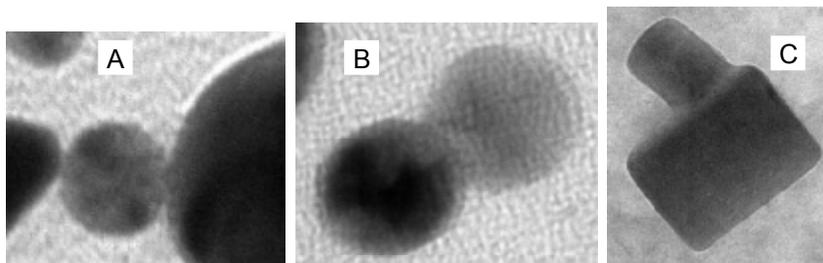
Gambar 4.63 A. Kurva energi tolak-menolak sterik untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada pH 10 pada berbagai nilai L. B. Kurva gabungan energi sterik dan van der Waals pada nilai $d = 3,564$ nm dan pada berbagai nilai L. C. Kurva energi elektrostatik pada berbagai nilai pH (10, 11, 12). D. Energi van der Waals, energi total (gabungan energi elektrostatik dan van der Waals), dan energi elektrostatik (dari bawah ke atas). E. Energi total untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada pH 10 ($d = 3,564$ nm, potensial zeta = -20,3)

Sebagaimana telah dijelaskan dari perhitungan teoritis di atas, stabilisasi sterik dipengaruhi antara lain oleh ketebalan lapisan polimer di permukaan nanopartikel. Gambar TEM memperlihatkan bahwa pada kondisi eksperimen yang optimum alginat melapisi permukaan nanopartikel tersebut dengan sempurna (Gambar 4.64). Berdasarkan hasil pengujian TEM (Gambar 4.64), dapat diukur bahwa lapisan alginat di sekeliling permukaan nanopartikel Au (untuk konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,40 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,25 % b/v) memiliki ketebalan sekitar 1,1 nm. Namun nilai ketebalan tersebut hanya representasi dari kondisi partikel yang terpisah sempurna dari partikel lain pada jarak tertentu. Efektivitas lapisan polimer pada permukaan nanopartikel dalam menghambat terjadinya agregasi sangat dipengaruhi oleh ketebalan lapisan polimer, berdasarkan persamaan 2.19.



Gambar 4.64 Nanopartikel Au yang dilapisi oleh alginat pada permukaannya, yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,40 mM (*scale bar* = 5 nm)

Meskipun polimer teradsorpsi selalu menguntungkan untuk meningkatkan tolakan sterik antar partikel, keuntungan yang diperoleh kurang mencukupi jika rantai polimer terlalu pendek, karena energi tolakan dapat menjadi cukup rendah jika ketebalan lapisan polimer yang teradsorpsi tidak terlalu besar. Masalah lain adalah adanya kemungkinan bahwa tidak semua polimer akan teradsorpsi pada permukaan partikel. Sebagian polimer akan tetap berada dalam suspensi dan menyebabkan interaksi *depletion* antar partikel. Makin pendek rantai polimer, maka makin sedikit titik adsorpsi pada backbone polimer dan dengan demikian makin banyak polimer bebas (Lu, 2008).



Gambar 4.65 Proses agregasi antara dua atau lebih partikel yang berdekatan untuk nanopartikel Au yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,50 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,25 % b/v (A dan B), dan yang disintesis pada konsentrasi AuCl_4^- sebesar 0,20 mM dan konsentrasi alginat sebesar 0,075 % b/v (C)

Terjadinya destabilisasi nanopartikel seperti agregasi diakibatkan oleh laju pertumbuhan yang tidak terkontrol, sehingga terbentuk partikel berukuran besar, yang kemudian terpisah dari sistem koloid. Pembentukan ukuran partikel yang lebih besar dalam percobaan ini dapat dilihat pada Gambar 4.65. Gambar tersebut menunjukkan bahwa pada daerah permukaan partikel yang tidak dilindungi oleh lapisan alginat, terjadi kecenderungan untuk berinteraksi dengan partikel yang berada di dekatnya. Interaksi dapat berjalan melalui mekanisme *coalescence* maupun Ostwald ripening menghasilkan ukuran yang lebih besar dan/atau bentuk partikel lain yang bersifat anisotropik. Bentuk partikel segitiga maupun polihedral juga dapat disebabkan oleh adanya interaksi antara lebih dari dua partikel yang berdekatan. Menurut Verma *et.al.* (2011), pembentukan nanopartikel emas berbentuk segitiga merupakan proses yang dikontrol secara kinetik dan merupakan hasil agregasi dan penataan ulang partikel berukuran lebih kecil, yang berperan sebagai inti untuk pertumbuhan lebih lanjut membentuk struktur anisotropik segitiga. Berdasarkan pengamatan, laju reduksi ion logam yang rendah pada temperatur kamar juga memungkinkan pertumbuhan nanopartikel anisotropik.

Proses agregasi dimungkinkan terjadi pada kondisi dengan rasio alginat/prekursor logam yang cukup rendah misalnya pada konsentrasi AuCl_4^- yang tinggi (di atas 0,30 mM) dalam kondisi konsentrasi alginat yang konstan, atau konsentrasi alginat yang rendah (kurang dari 0,125 % b/v) dalam kondisi konsentrasi AuCl_4^- yang konstan.

4.5 Potensi nanokomposit sebagai penstabil emulsi minyak dalam air

Sebelum nanokomposit diaplikasikan ke dalam sistem emulsi, maka terlebih dahulu harus dilakukan pengujian terhadap karakteristik nanokomposit tersebut. Dalam hal ini peranan komposit adalah sebagai partikel penstabil emulsi, sehingga emulsi yang dihasilkan merupakan emulsi yang dikenal sebagai emulsi Pickering. Sebagaimana telah diketahui, energi yang dibutuhkan untuk melepaskan partikel dari antarmuka minyak-air, atau yang dinamakan dengan energi *detachment*, sangat bergantung antara lain pada tegangan antarmuka dan sudut kontak. Dengan demikian nanokomposit yang akan digunakan sebagai penstabil harus memiliki nilai tegangan muka dan sudut kontak tertentu yang sesuai.

Kriteria suatu emulsi dikatakan stabil adalah terbentuknya campuran dengan satu fasa. Jika tidak terjadi pemisahan fasa, atau terbentuk lebih dari satu fasa, maka emulsi dikatakan tidak stabil (Ghannam dan Selim, 2009). Kestabilan emulsi dapat dikarakterisasi dengan beberapa cara. Jika sistem emulsi masih relatif jernih atau memiliki tingkat kekeruhan yang rendah, maka karakteristik nanokomposit dalam sistem emulsi dapat dilihat dari puncak SPR, sebagaimana nanokomposit Au/PEG/thiol dalam sistem emulsi toluena dalam air yang memiliki panjang gelombang SPR pada daerah NIR. Namun jika emulsi yang terbentuk memiliki tingkat kekeruhan yang tinggi, maka nanokomposit dalam sistem emulsi dapat dikarakterisasi berdasarkan nilai turbiditas. Baik nilai absorbansi dan panjang gelombang puncak SPR maupun nilai turbiditas yang relatif stabil menunjukkan bahwa emulsi yang terbentuk relatif stabil. Pergeseran panjang gelombang dan penurunan absorbansi maupun penurunan turbiditas mengindikasikan adanya perubahan karakteristik emulsi, misalnya peningkatan ukuran tetesan emulsi akibat terjadinya *coalescence* atau Ostwald *ripening*, maupun lepasnya lapisan nanokomposit pada permukaan tetesan minyak. Selain itu karakterisasi juga dilakukan dengan pengujian ukuran dan distribusi ukuran partikel. Ukuran partikel dari suatu droplet emulsi yang terlapsi oleh partikel penstabil dapat memiliki nilai dalam rentang nanometer maupun mikrometer. Jika ditemukan ukuran partikel yang sangat kecil dalam sistem emulsi, maka hal

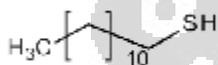
tersebut menunjukkan bahwa masih terdapat nanokomposit bebas yang tidak terikat pada permukaan droplet emulsi.

4.5.1 Nanokomposit berbasis Au/alginat dalam sistem emulsi minyak-air

4.5.1.1 Pengaruh modifikasi dengan dodekanatiol

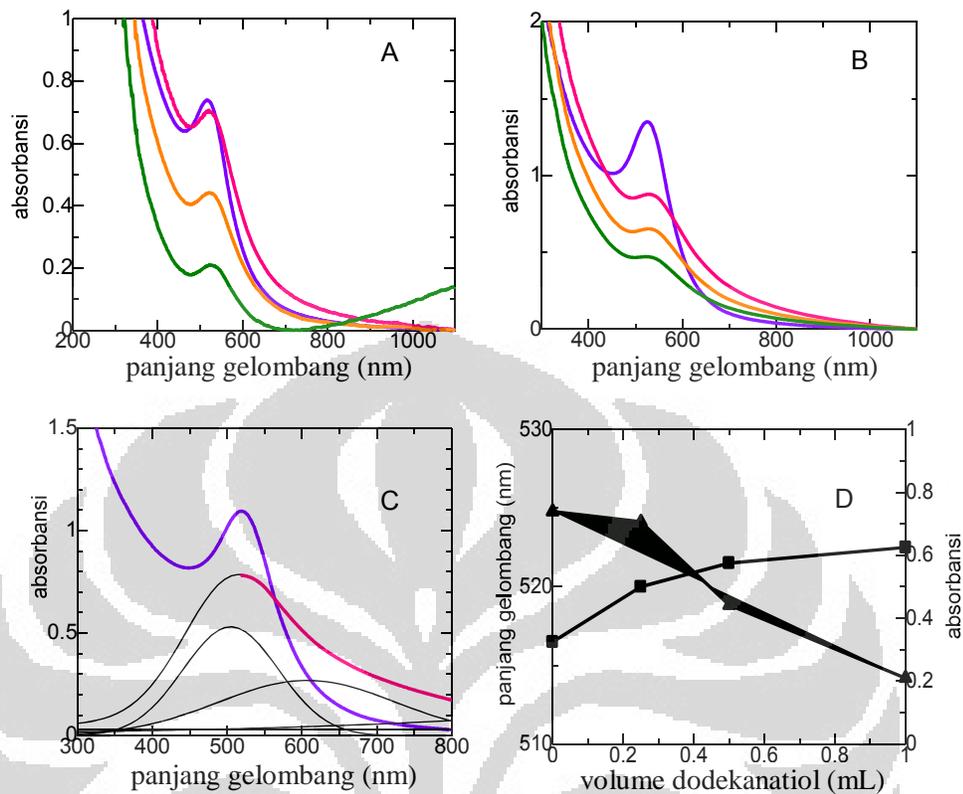
Karena nanopartikel Au/alginat disintesis pada pH netral hingga basa maka cenderung hidrofilik, sehingga tidak sesuai untuk diaplikasikan secara langsung ke dalam sistem emulsi. Modifikasi nanopartikel Au/alginat dilakukan untuk mereduksi sifat hidrofilik AuNP dan meningkatkan karakteristik amfifilik partikel tersebut. Pemilihan dodekanatiol sebagai pemodifikasi adalah karena struktur senyawa tersebut mengandung sulfur yang dapat mengikat Au dan karena rantai karbon yang cukup panjang sehingga memiliki hidrofobisitas yang tinggi.

AuNP yang telah dimodifikasi dengan dodekanatiol berubah dari warna merah menjadi keunguan, seperti yang terlihat pada Gambar 4.66. Perubahan ini bersifat irreversibel, mengindikasikan terbentuknya ikatan yang cukup kuat antara dodekanatiol dengan AuNP. Konfirmasi lebih lanjut dilakukan dengan pengujian spektra SPR secara spektrofotometri UV-Visible.



Gambar 4.66 Kiri : struktur dodekanatiol. Kanan : Koloid nanopartikel Au/alginat sebelum (gambar kiri) dan sesudah (gambar kanan) dimodifikasi dengan dodekanatiol

Modifikasi dengan dodekanatiol mengakibatkan pergeseran panjang gelombang spektra SPR ke arah nilai yang besar, seperti yang terlihat dalam kurva pada Gambar 4.67. Hal tersebut menunjukkan terjadinya interaksi antara molekul dodekanatiol dengan AuNP. Berdasarkan struktur dodekanatiol, dapat diduga bahwa gugus -SH dari dodekanatiol tersebut berperan dalam membentuk interaksi kovalen yang cukup kuat dengan Au, karena baik Au maupun S memiliki karakteristik kelunakan (*softness*) yang berdekatan sehingga afinitas antara keduanya cukup besar.

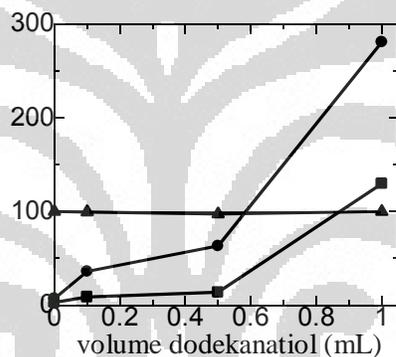


Gambar 4.67 Nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat tanpa dimodifikasi (ungu), dan yang dimodifikasi dengan dodekanatiol (50% dalam toluena) sebanyak 0,25 mL (merah), 0,5 mL (orange), dan 1,0 mL (hijau). $\text{AuCl}_4^- = 0,40 \text{ mM}$; [alginat] 0,375% b/v, pH 12, setelah sintesis (A), setelah hari kedua (B). Hasil dekonvolusi dengan Gaussian *fitting* program untuk nanopartikel Au/alginat yang dimodifikasi dengan 0,10 mL dodekanatiol (C). Hubungan antara volume dodekanatiol dan panjang gelombang (■) serta absorbansi (▲) spektra SPR (D)

Dengan berjalannya waktu, absorbansi meningkat namun spektra AuNP yang mengandung tiol menunjukkan pelebaran puncak pada panjang gelombang yang relatif besar (Gambar 4.67 B). Puncak yang lebih melebar dibandingkan dengan puncak Au-NP tanpa tiol dapat disebabkan oleh dua faktor. Yang pertama, penurunan densitas elektron dalam nanopartikel, khususnya jika senyawa tiol mengikat bagian permukaan nanopartikel yang belum terlapsi oleh alginat dan yang kedua, kenaikan peredaman (*damping*) yang disebabkan oleh lokalisasi muatan pada permukaan nanopartikel. Hasil yang mirip juga diperoleh pada

nanopartikel Au yang dilapisi dengan dodekanatiol yang disintesis dengan metode Brust (Garcia *et.al.*, 2005).

Hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan bahwa dengan meningkatnya volume dodekanatiol, ukuran partikel juga meningkat (Gambar 4.68). Hal ini mirip dengan hasil yang diperoleh dalam penelitian tentang nanokomposit Au/polietilenaglikol(PEG)/tiol yang dilakukan oleh Larson-Smith dan Pozzo (2011). Hasil penelitian tersebut menjelaskan bahwa rantai polimer (dalam hal ini adalah PEG) dengan berat molekul tinggi memiliki kecenderungan untuk menghambat pembentukan kluster secara sterik, sedangkan alkanatiol (dalam hal ini oktanatiol) cenderung menginduksi terjadinya agregasi karena adanya gaya tarik-menarik hidrofobik.



Gambar 4.68 Kurva hubungan antara volume dodekanatiol dengan ukuran partikel (●), % jumlah (▲), dan lebar puncak (■) nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol. Sumbu y menyatakan ukuran partikel, % jumlah dan lebar puncak

Untuk menguji pengaruh sifat hidrofilitas nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol, maka nanokomposit tersebut diujikan terhadap sistem minyak-air dengan beberapa jenis minyak, yaitu petroleum benzine, toluena, dan kloroform. Gambar 4.69 memperlihatkan bahwa konsentrasi dodekanatiol menjadi sebesar 20,0 % memiliki hidrofobisitas yang tinggi. Hal ini ditunjukkan oleh berubahnya lapisan kloroform di bagian bawah, lapisan toluena dan petroleum benzine di bagian atas, menjadi berwarna ungu karena adanya nanopartikel Au/alginat yang telah dimodifikasi. Berdasarkan pengujian tersebut dapat dikatakan bahwa nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol dengan konsentrasi dodekanatiol 20,0 % lebih menyukai berada di fasa minyak daripada fasa air.

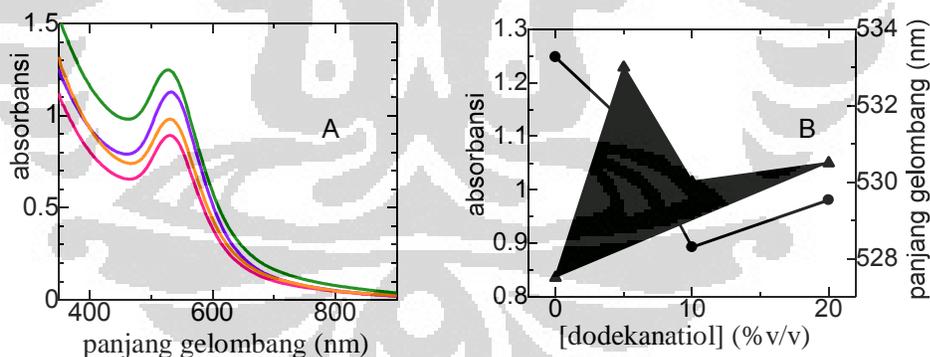


Gambar 4.69 Au-NP/alginat/dodekanatiol dalam emulsi minyak-air dengan berbagai variasi minyak. Minyak = kloroform, toluena, petroleum benzine, dari kiri ke kanan

4.5.1.2 Pengaruh konsentrasi dodekanatiol

Seperti telah dijelaskan di atas, konsentrasi dodekanatiol yang terlalu tinggi mengakibatkan sifat hidrofobisitas yang tinggi sehingga konsentrasi dodekanatiol tersebut harus dikurangi supaya didapatkan hidrofobisitas yang sesuai untuk aplikasi nanokomposit dalam sistem emulsi. Dalam penelitian ini rentang konsentrasi dodekanatiol yang diuji adalah 5,0 – 20,0 % v/v.

Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol pada berbagai konsentrasi dodekanatiol diperlihatkan oleh Gambar 4.70 A. Penurunan absorbansi relatif tidak terlalu besar, namun pergeseran panjang gelombang cukup signifikan untuk konsentrasi dodekanatiol 5,0 % v/v.

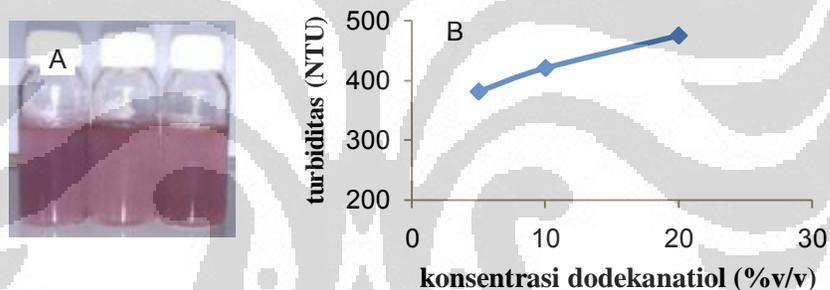


Gambar 4.70 A. Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol pada berbagai konsentrasi dodekanatiol (5,0; 10,0; 20,0 % v/v, dari atas ke bawah). B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) dengan konsentrasi dodekanatiol

Pengujian nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol terhadap emulsi minyak dalam air (O/W, O = kloroform) diperlihatkan oleh Gambar 4.71. Dalam pengujian ini digunakan rasio fasa minyak : fasa air yang cukup kecil yaitu 1 :

100. Hal ini berdasarkan pertimbangan bahwa rasio fasa minyak : fasa air yang diperlihatkan dalam Gambar 4.69 relatif besar (1 : 3) sehingga pemisahan fasa terlihat dengan jelas. Dengan mengatur rasio fasa minyak : fasa air menjadi jauh lebih kecil, pemisahan fasa tidak terlihat jelas dan emulsi terlihat berwarna keruh (Gambar 4.71 A). Namun jika diperhatikan lapisan minyak yang tipis di bagian atas masih terlihat, mengindikasikan bahwa pembentukan emulsi yang stabil belum berjalan secara efektif.

Gambar 4.71 B memperlihatkan bahwa dengan meningkatnya % v/v dodekanatiol, maka turbiditas semakin meningkat. Dapat diduga bahwa hal ini berkaitan dengan kemampuan emulsifikasi yang semakin besar dengan semakin meningkatnya konsentrasi dodekanatiol. Namun berdasarkan pengamatan visual yang menunjukkan adanya pemisahan fasa, maka dalam rentang konsentrasi dodekanatiol yang diuji, emulsifikasi masih belum efektif.

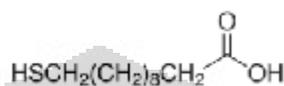


Gambar 4.71 A. Au-NP/alginat/dodekanatiol dalam emulsi minyak-air dengan berbagai variasi konsentrasi dodekanatiol : 5%, 10%, 20%, dari kiri ke kanan. B. Turbiditas sebagai fungsi konsentrasi dodekanatiol

4.5.1.3 Pengaruh jenis pemodifikasi

Seperti telah dijelaskan di atas, penggunaan dodekanatiol sebagai pemodifikasi tunggal untuk sistem Au-NP/alginat menghasilkan material dengan karakteristik yang sangat hidrofobik. Hal ini ditunjukkan pada saat ditambahkan ke dalam minyak, maka nanokomposit Au/alginat/dodekanatiol akan cenderung meninggalkan fasa air dan berpindah menuju fasa minyak. Dengan demikian nanokomposit tersebut tidak dapat diaplikasikan sebagai penstabil emulsi karena untuk dapat menjadi penstabil emulsi yang baik, harus memenuhi persyaratan antara lain terlarut sebagian dalam fasa air dan sebagian dalam fasa minyak.

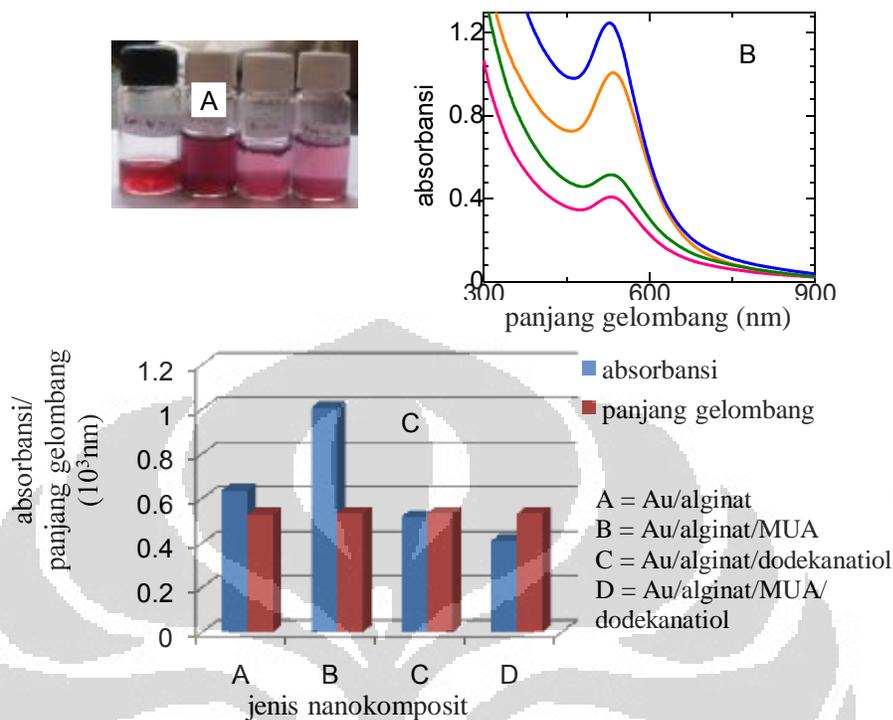
Untuk mengatasi permasalahan tersebut maka dicari pemodifikasi tambahan yang dapat membantu mempertahankan karakteristik hidrofilik dari nanokomposit yang disintesis. Dalam penelitian ini dicoba digunakan asam merkaptoundekanoat (*mercaptoundecanoic acid*, MUA), yaitu senyawa tiol yang mengandung gugus karboksilat di bagian ujung rantainya.



Struktur MUA

Spektra SPR nanokomposit Au/alginat sebelum dan sesudah modifikasi dengan MUA dan dodekanatiol diperlihatkan oleh Gambar 4.72 A. Modifikasi dengan dodekanatiol memberikan pengaruh yang lebih besar dibandingkan dengan modifikasi dengan MUA, dalam hal penurunan absorbansi, namun dari segi pergeseran panjang gelombang relatif lebih kecil pengaruhnya (Gambar 4.72 B dan C). Penambahan MUA dan dodekanatiol sekaligus tidak memberikan perbedaan dalam hal panjang gelombang, dibandingkan dengan penambahan hanya dodekanatiol, dan hanya memberikan sedikit penurunan absorbansi. Hal ini mengindikasikan bahwa interaksi antara nanopartikel Au/alginat dengan MUA relatif lebih efektif dibandingkan dengan dodekanatiol. Faktor yang dapat mempengaruhi hal tersebut antara lain adalah struktur MUA yang mengandung gugus karboksilat, yang memudahkan interaksi dengan alginat yang melapisi nanopartikel Au, sehingga cenderung memudahkan penetrasi MUA ke dalam lapisan alginat. Dodekanatiol yang tidak mengandung gugus karboksilat cenderung ditolak oleh alginat dan pada pengocokan yang cukup kuat, alginat yang memiliki ikatan lemah dengan nanopartikel Au akan lepas dan digantikan dengan dodekanatiol. Lepasnya alginat tersebut dapat diamati secara visual.

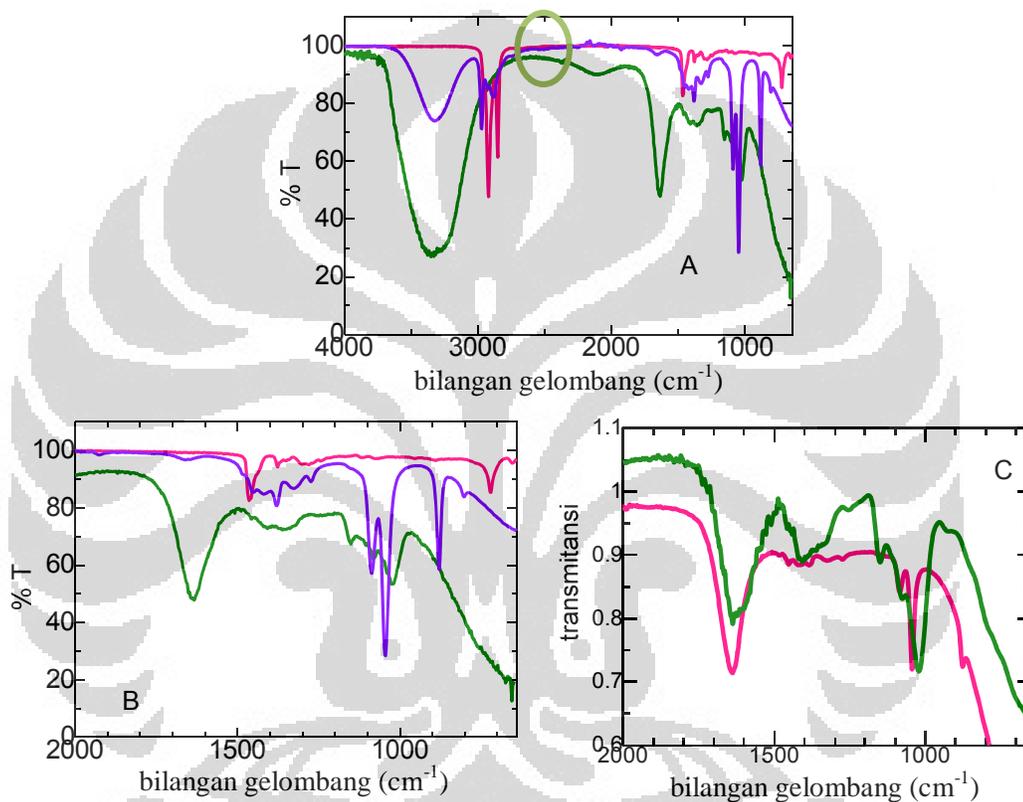
Meskipun dilihat dari segi warna maupun pergeseran panjang gelombang, dapat diprediksikan bahwa ikatan yang efektif antara Au/alginat dengan senyawa tiol telah terbentuk, namun diperlukan karakterisasi secara FTIR untuk mengkonfirmasi perubahan struktur yang terjadi.



Gambar 4.72 A. Koloid nanopartikel Au/alginate sebelum dimodifikasi, setelah dimodifikasi dengan MUA, dengan dodekanatiol, dan campuran dodekanatiol dan MUA, dari kiri ke kanan. B. Spektra SPR untuk nanokomposit yang ditunjukkan oleh gambar kiri, berturut-turut dari atas ke bawah. C. Histogram untuk nilai absorbansi dan panjang gelombang dari spektra Gambar B

Hasil karakterisasi FTIR terhadap nanokomposit Au/alginate/MUA/dodekanatiol diperlihatkan oleh Gambar 4.73. Spektrum MUA memperlihatkan puncak pada bilangan gelombang 3300, 2900 – 3000 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus –COOH dan –CH₂–, secara berturut-turut. Ikatan C-S-H dalam MUA pada umumnya diperlihatkan oleh bilangan gelombang 489 cm⁻¹ dan 706 cm⁻¹, yang merupakan indikasi adanya tekukan (*bending*) CSH *out-of-plane* dan CSH *in plane* (Krishnakumar dan Xavier, 2004). Dalam karakterisasi yang dilakukan, rentang bilangan gelombang dalam scanning FTIR adalah 650 – 4000 cm⁻¹ sehingga puncak pada daerah sekitar 489 cm⁻¹ tidak terlihat. Puncak yang seharusnya terlihat pada 706 cm⁻¹ dalam percobaan ini muncul sebagai puncak kecil pada daerah 720 cm⁻¹. Puncak pada daerah sekitar 1650 cm⁻¹ dan 1450 – 1350 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi simetrik dan asimetrik gugus terminal karboksilat yang terdeprotonasi ($\nu_{\text{asymm}} \text{COO}^-$ and $\nu_{\text{symm}} \text{COO}^-$) (Sugihara *et.al.*, 2000).

Spektrum dodekanatriol juga memperlihatkan puncak untuk gugus $-CSH$ yaitu 710 cm^{-1} , dan $-CH_2-$ pada rentang bilangan gelombang yang hampir sama dengan MUA, namun karena tidak mengandung gugus $-COOH$ maka tidak terdapat puncak pada daerah sekitar 3300 cm^{-1} maupun 1650 cm^{-1} dan $1450 - 1350\text{ cm}^{-1}$. Puncak untuk ikatan S-H umumnya cukup kecil dan terdapat pada daerah di sekitar $2500 - 2700\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 4.73 Spektra FTIR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatriol (hijau), MUA (biru), dodekanatriol (pink) dalam rentang bilangan gelombang $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ (A) dan $2000 - 500\text{ cm}^{-1}$ (B) dan spektra FTIR untuk Au/alginat (hijau) dan Au/alginat/MUA/dodekanatriol (pink) (C)

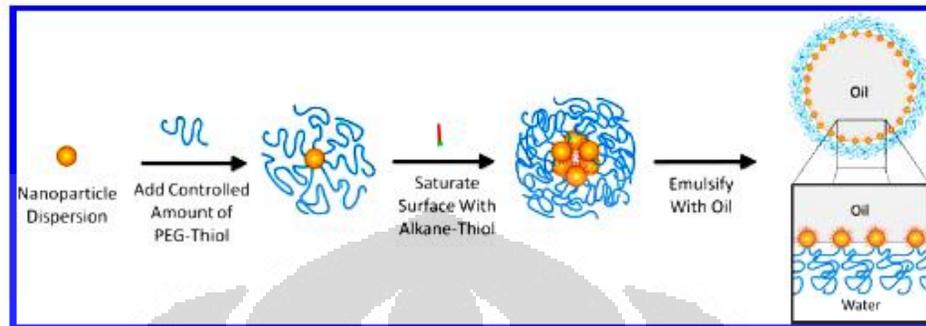
Jika dibandingkan antara spektra Au/alginat yang belum dimodifikasi dengan yang sudah dimodifikasi dengan MUA dan dodekanatriol, maka terlihat adanya sedikit pergeseran pada puncak di sekitar 1600 cm^{-1} dan 1000 cm^{-1} . Pergeseran puncak pada daerah tersebut mengindikasikan perubahan lingkungan kimiawi (pergeseran densitas elektron) di sekitar gugus karbonil (sekitar 1600

cm^{-1}) dan gugus alkohol (sekitar 1000 cm^{-1}) dari alginat dikarenakan adanya tambahan molekul MUA dan dodekanatiol yang masuk ke dalam sela-sela struktur alginat yang meruah (*bulky*).

Untuk nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol, pengaruh puncak alginat cukup besar dalam spektra, sehingga menutup puncak-puncak yang seharusnya muncul, misalnya puncak pada 1650 cm^{-1} , 890 cm^{-1} , dan puncak kecil pada 720 cm^{-1} yang bergeser menjadi 690 cm^{-1} . Pergeseran puncak dari 720 cm^{-1} menjadi 690 cm^{-1} mengindikasikan bahwa terjadi interaksi antara $-\text{SH}$ dengan nanopartikel Au/alginat dan sebagian besar hidrogen dari $-\text{SH}$ terlepas sehingga sulfur dapat mengikat nanopartikel Au/alginat. Puncak yang sangat kecil pada bilangan gelombang tersebut dimungkinkan karena hampir semua sulfur mengikat nanopartikel Au/alginat. Selain itu, pada spektrum nanokomposit puncak untuk ikatan S-H pada daerah $2500 - 2550 \text{ cm}^{-1}$ tidak terlihat, hal ini menunjukkan terjadinya deprotonasi dan terikatnya senyawa tiol pada Au membentuk ikatan kovalen Au-S (Zhong *et.al.*, 2008, Tang *et.al.*, 2010). Ikatan Au-S tidak terlihat dalam spektra karena umumnya berada dalam rentang bilangan gelombang $362 - 380 \text{ cm}^{-1}$ (Beurskens *et.al.*, 1968) sedangkan bilangan gelombang terendah yang terbaca dalam spektra adalah 500 cm^{-1} .

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Larson-Smith dan Pozzo (2012) senyawa tiol dapat berinteraksi dengan Au/PEG membentuk nanokomposit Au/PEG/tiol karena molekul tiol dapat masuk ke dalam celah lapisan alginat dan berikatan dengan Au. Namun karena PEG memiliki banyak gugus $-\text{OH}$ dan senyawa tiol banyak mengandung gugus alkil, maka molekul PEG akan cenderung mengalami tolak-menolak dengan molekul tiol sehingga molekul alginat dan tiol akan menata diri untuk saling menjauh. Jika molekul nanokomposit berinteraksi dengan sesamanya, maka molekul tiol akan berinteraksi hidrofobik dengan molekul tiol yang terikat pada nanokomposit tetangganya, demikian juga dengan molekul PEG, yang akan berinteraksi dengan molekul PEG yang terikat pada nanokomposit tetangga (Gambar 4.74). Hal ini mengakibatkan terbentuknya kluster nanokomposit, yang ukurannya dapat menjadi makin besar dengan makin meningkatnya jumlah senyawa tiol.

Fenomena serupa juga dimungkinkan terjadi pada kasus nanokomposit Au/alginat/tiol dalam penelitian ini.

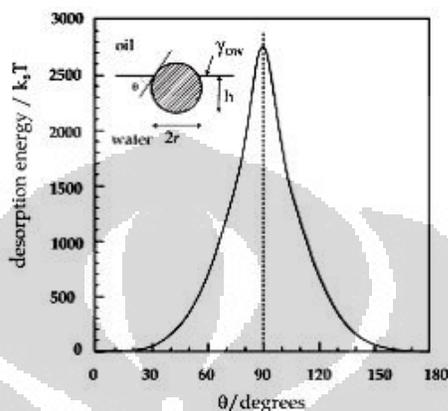


Gambar 4.74 Ilustrasi interaksi antara Au dengan PEG dan senyawa tiol (Larson-Smith dan Pozzo, 2012)

Hasil pengukuran sudut kontak (Tabel 4.13) menunjukkan bahwa modifikasi nanopartikel Au/alginat dengan MUA maupun dodekanatiol dapat meningkatkan hidrofobisitas, yang ditunjukkan oleh meningkatnya sudut kontak terhadap air. Sudut kontak (θ) yang mendekati nol menunjukkan bahwa nanopartikel sangat hidrofilik sehingga tidak sesuai untuk diaplikasikan dalam sistem emulsi. Sudut kontak juga berkaitan dengan energi bebas adsorpsi (ΔG) pada permukaan tetesan minyak. Penelitian menunjukkan bahwa partikel berukuran mikro dengan sudut kontak $\theta_{ow} = 90^\circ$ pada antarmuka minyak nonpolar-air (tegangan antarmuka ~ 50 mN/m) memiliki energi (ΔG) dalam rentang 10^6 kT (Levine *et.al.*, 1989). Untuk partikel silika dengan ukuran 10 nm pada antarmuka air-toluena, nilai ΔG dapat bervariasi dari 2750 kT untuk $\theta_{ow} = 90^\circ$ hingga <10 kT untuk θ_{ow} antara $0 - 20^\circ$ (Aveyard *et.al.*, 2003). Energi adsorpsi paling tinggi didapatkan jika sudut kontak partikel sekitar 90° . Hal ini diperlihatkan oleh kurva pada Gambar 4.75.

Stabilisasi emulsi dapat diperoleh dengan partikel penstabil yang dapat bercampur baik dengan fasa minyak maupun air, yang diperlihatkan oleh sudut kontak terhadap air dan terhadap minyak. Nanopartikel magnetit sebagai penstabil emulsi TPM (3-metakriloksipropil trimetoksisilan) dalam air, memperlihatkan bahwa nanopartikel tersebut memiliki *wettability* terhadap TPM maupun air, yaitu dapat membasahi TPM dengan sempurna namun membentuk sudut kontak dengan air sebesar $34^\circ \pm 4^\circ$. Dengan menggunakan nilai tegangan muka dan radius

partikel, maka energi adsorpsi dapat dihitung dan nilainya berada dalam rentang 20 – 200 kT. Hal ini menunjukkan bahwa nanopartikel tersebut teradsorpsi secara efektif pada permukaan TPM (Sacanna *et.al.*, 2007).



Gambar 4.75 Hubungan antara θ_{ow} dengan energi desorpsi ($k_B T$) (Binks dan Lumsdon, 2000)

Dalam percobaan ini penentuan sudut kontak θ_{ow} tidak dapat dilakukan secara langsung karena koloid nanokomposit yang digunakan berada dalam fasa cair. Sebagai alternatif, dilakukan pelapisan koloid tersebut pada permukaan kaca dan kemudian ditetaskan dengan air untuk dilihat sudut kontak terhadap air. Pengukuran sudut kontak terhadap air dan minyak secara terpisah juga dilakukan oleh Sacanna *et.al.* (2007) yang melakukan pengukuran sudut kontak nanopartikel magnetit terhadap air dan minyak dengan menggunakan mineral magnetit makroskopik.

Tabel 4.13 Sudut kontak terhadap air dan tegangan muka untuk nanopartikel Au/alginat sebelum dan sesudah modifikasi dengan senyawa berbasis tiol. ([MUA] = 0,0001 g/25 mL, [dodekanatiol]=5,0 % v/v)

Nanopartikel	Sudut kontak terhadap air	Tegangan muka
Au/alginat	29°	55,35 ± 0,19
Au/alginat/MUA	52,4°	39,30 ± 0,04
Au/alginat/dodekanatiol	50,5°	27,44 ± 0,01
Au/alginat/MUA/dodekanatiol	50,5°	32,78 ± 5,84

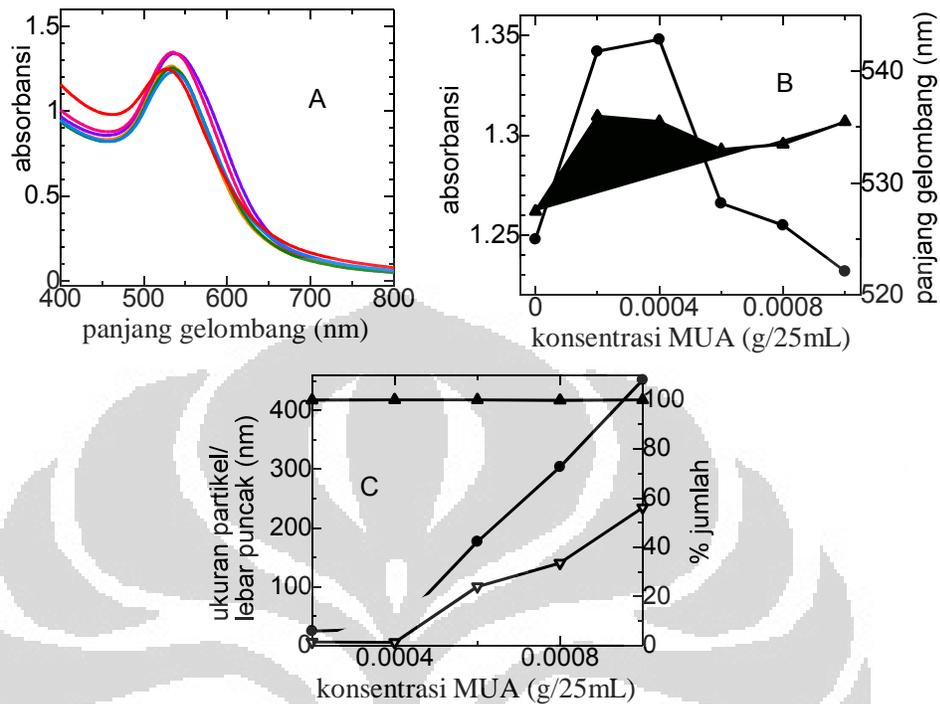
Sudut kontak untuk Au/alginat/MUA sedikit lebih besar dibandingkan dengan Au/alginat/dodekanatiol dan Au/alginat/MUA/dodekanatiol, sedangkan sudut kontak antara Au/alginat/dodekanatiol dan Au/alginat/MUA/dodekanatiol tidak berbeda. Meskipun perbedaan sudut kontak tersebut relatif kecil namun hal ini dapat mempengaruhi karakteristik nanokomposit dalam sistem emulsi. Perbedaan karakteristik tersebut dapat dijelaskan berdasarkan pembahasan tentang pola perubahan absorbansi dan panjang gelombang yang telah dijelaskan sebelumnya.

4.5.1.4 Pengaruh konsentrasi MUA

Dalam kondisi tanpa adanya dodekanatiol, pengaruh konsentrasi MUA terhadap ukuran partikel maupun hidrofilisitas nanokomposit Au/alginat dipelajari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi MUA berpengaruh terhadap spektra SPR nanokomposit Au/alginat (Gambar 4.76 A). Pada konsentrasi MUA $> 0,0004$ g/25 mL, absorbansi turun dengan drastis, dan panjang gelombang bergeser sedikit ke arah nilai yang lebih besar dengan meningkatnya konsentrasi MUA (Gambar 4.76 B).

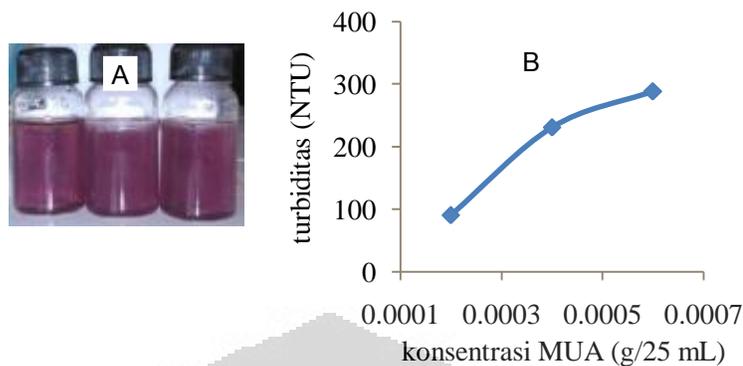
Hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan kenaikan ukuran secara signifikan dengan makin besarnya konsentrasi MUA (Gambar 4.76 C). Kenaikan ukuran ini menjelaskan fenomena pergeseran panjang gelombang maupun menurunnya absorbansi. Karena kenaikan ukuran menunjukkan bahwa ketebalan lapisan MUA di sekeliling Au/alginat makin besar, maka hal ini dapat mengurangi interaksi nanopartikel tersebut dengan radiasi, yang mengakibatkan menurunnya absorbansi.

Setelah diaplikasikan ke dalam sistem emulsi minyak dalam air, nanokomposit dengan konsentrasi MUA yang berbeda memperlihatkan karakteristik yang berbeda. Seperti terlihat pada Gambar 4.77 A nanokomposit dengan konsentrasi MUA $0,0002$ g/25 mL menghasilkan emulsi yang tidak stabil, yang ditunjukkan oleh terpisahnya lapisan minyak di bagian atas, serta warna koloid yang masih tetap bening. Dengan meningkatnya konsentrasi MUA sebesar $\geq 0,0004$ g/25 mL, terbentuk emulsi yang berwarna ungu keruh, dan lapisan minyak di bagian atas berkurang dengan signifikan.



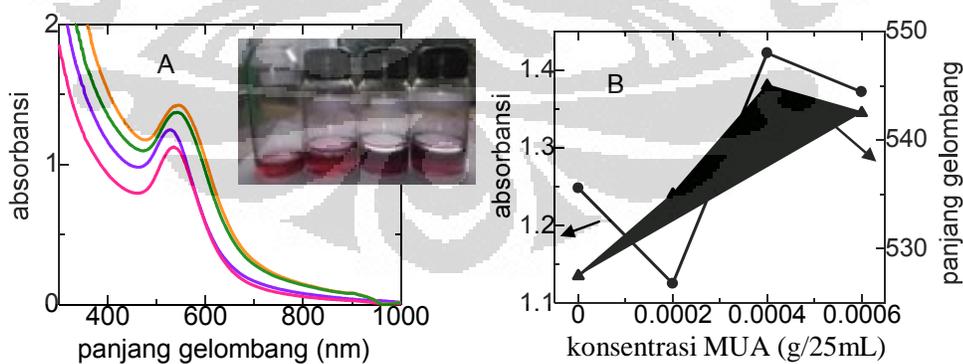
Gambar 4.76 A. Spektra nanokomposit Au/alginat/MUA pada berbagai konsentrasi MUA (0,0001 – 0,0010 g/25 mL). B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) dengan konsentrasi MUA. C. Hubungan antara ukuran partikel (●), % jumlah (▲) dan lebar puncak (∇) dengan konsentrasi MUA

Hasil pengujian turbidimetri menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi MUA, turbiditas makin meningkat, yang menunjukkan bahwa pembentukan emulsi semakin efektif dengan makin meningkatnya konsentrasi MUA. Hal ini menunjukkan bahwa MUA memainkan peranan penting dalam stabilisasi emulsi. Penelitian yang dilakukan oleh Larson-Smith dan Pozzo (2012) tentang nanopartikel Au yang dilapisi dengan PEG (polietilenglikol) dan dimodifikasi dengan senyawa tiol menunjukkan bahwa dalam pembentukan emulsi Pickering, gugus alkana dalam senyawa tiol mengarah ke tetesan minyak dan molekul PEG cenderung mengarah ke fasa air. Dengan demikian dapat diduga bahwa dalam penelitian yang dilakukan, peranan gugus alkana dalam MUA dan molekul alginat memiliki pola yang sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Larson-Smith dan Pozzo (2012) tersebut.



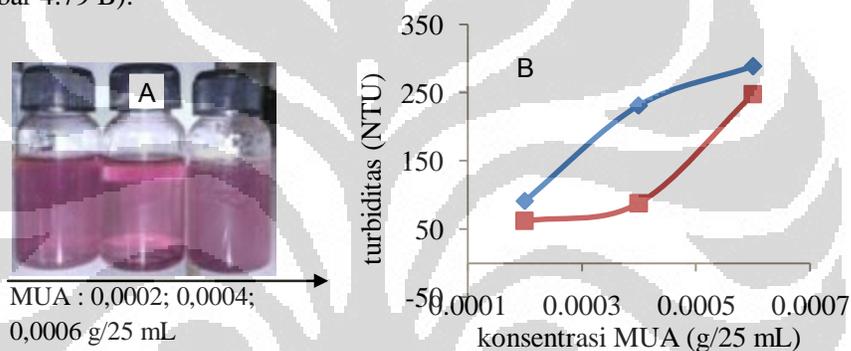
Gambar 4.77 A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA pada beberapa variasi konsentrasi MUA : 0,0002; 0,0004; 0,0006 g/25 mL, dari kiri ke kanan. B. Hasil pengujian turbidimetri.

Jika nanokomposit Au/alginat/MUA dimodifikasi dengan dodekanatiol, maka karakteristiknya hidrofobitasnya akan berubah. Dengan mengatur konsentrasi dodekanatiol tetap, dan konsentrasi MUA divariasikan, maka didapatkan bahwa kenaikan konsentrasi MUA hingga $\geq 0,0004$ g/25 mL menghasilkan warna koloid yang ungu pekat (Gambar 4.78 inset) dan pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang lebih besar secara signifikan (Gambar 4.78 A dan B). Warna ungu tersebut mengindikasikan pembentukan kluster yang cukup intensif. Kluster yang terbentuk diharapkan dapat tertata dengan rapat pada permukaan tetesan minyak, sehingga dapat menstabilkan emulsi dengan baik.



Gambar 4.78 A. Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi konsentrasi MUA (0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008 g/25 mL). Inset : kenampakan koloid nanokomposit dalam spektra A. B. Hubungan antara absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) spektra SPR dengan konsentrasi MUA

Gambar 4.79 A memperlihatkan pengaruh konsentrasi MUA terhadap kemampuan emulsifikasi nanokomposit. Dengan menggunakan rasio fasa minyak : fasa air yang sama, terlihat bahwa pada konsentrasi MUA sebesar 0,0002 dan 0,0004 g/25 mL, pemisahan fasa masih terjadi. Lapisan minyak di bagian atas masih terlihat jelas atau belum terdispersi secara homogen dalam sistem emulsi. Warna koloid juga masih terlihat relatif bening atau memiliki tingkat kekeruhan yang rendah. Namun pada konsentrasi MUA sebesar 0,0006 g/25 mL, kekeruhan terlihat dengan jelas dan lapisan minyak di bagian atas mulai berkurang. Hal ini didukung oleh data pengukuran turbiditas yang menunjukkan bahwa nilai turbiditas pada konsentrasi MUA 0,0002 dan 0,0004 g/25 mL masih relatif rendah (Gambar 4.79 B).

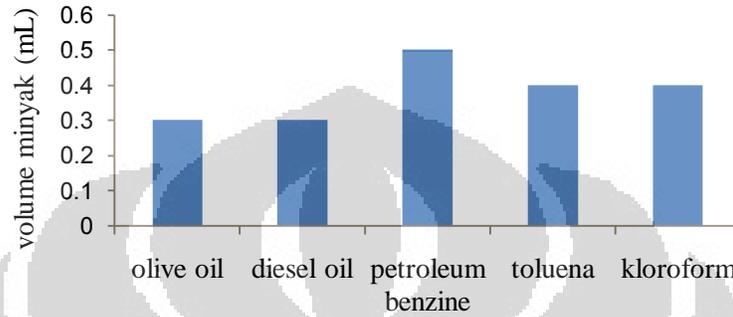


Gambar 4.79 A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi konsentrasi MUA. B. Hasil pengujian turbidimetri untuk nanokomposit Au/alginat /MUA (◆) dan Au/alginat/MUA/dodekanatiol (■)

4.5.1.5 Kemampuan emulsifikasi nanokomposit terhadap berbagai jenis minyak

Kemampuan emulsifikasi dapat dilihat dari banyaknya minyak yang dapat terenkapsulasi ke dalam sistem droplet emulsi minyak dalam air (O/W). Semakin banyak volume minyak yang dapat terenkapsulasi maka semakin baik kemampuan emulsifikasinya. Namun untuk membentuk sistem minyak dalam air (O/W) jumlah fasa minyak harus lebih sedikit dibandingkan dengan fasa air. Beberapa penelitian menyatakan kemampuan emulsifikasi dalam bentuk indeks emulsifikasi, yang diukur berdasarkan rasio ketinggian lapisan emulsi per ketinggian total. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi lapisan emulsi, maka semakin sedikit lapisan yang terpisah (baik fasa minyak maupun fasa air), atau

semakin baik kemampuan emulsifikasi dari penstabil emulsi tersebut. Karena dalam percobaan ini rasio fasa minyak : fasa air cukup kecil, maka kemampuan emulsifikasi dinyatakan sebagai volume fasa minyak yang dapat membentuk sistem emulsi yang stabil dan tidak mengalami pemisahan fasa.

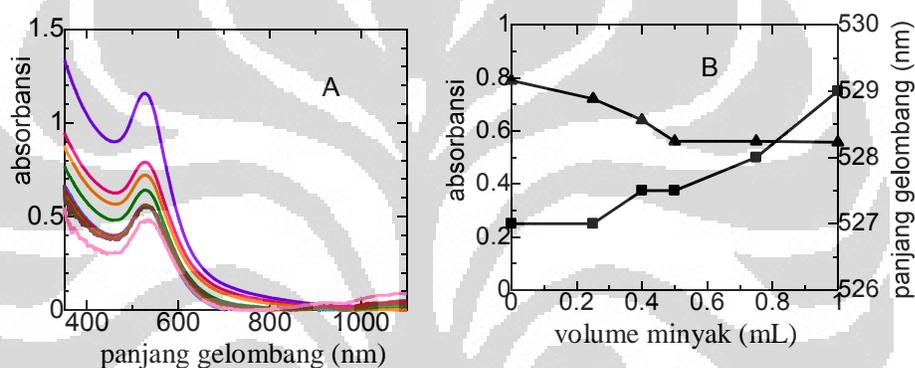


Gambar 4.80 Kemampuan emulsifikasi nanokomposit terhadap berbagai jenis minyak (dinyatakan sebagai volume minyak yang terperangkap dalam tetesan emulsi). Volume nanokomposit yang terdispersi dalam fasa air : 8 mL

Kemampuan emulsifikasi nanokomposit diuji terhadap berbagai jenis minyak dan hasil yang diperoleh ditampilkan dalam Gambar 4.80. Pertimbangan pemilihan minyak tersebut antara lain adalah bahwa emulsi Pickering yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Au/alginat ini diharapkan dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, yaitu yang pertama : bidang biomedis/kesehatan sebagai zat pembawa untuk senyawaan bioaktif, sehingga olive oil dipilih untuk tujuan tersebut. Yang kedua, dalam bidang petrokimia untuk meningkatkan recovery minyak petroleum yang terjebak dalam sumur minyak, sehingga minyak solar dan petroleum benzene (petroleum eter) dipilih untuk tujuan tersebut. Yang ketiga, dalam bidang sintesis misalnya sebagai *template* untuk reaksi polimerisasi, untuk tujuan tersebut dipilih toluena maupun kloroform.

Nanokomposit yang digunakan dalam pengujian setiap jenis minyak adalah sama, yaitu Au/alginat/MUA/dodekanatiol dengan konsentrasi MUA 0,001 g/25 mL, dan pH diatur menjadi 4 untuk memaksimalkan kemampuan emulsifikasi. Hasil pengujian menunjukkan bahwa nanokomposit tersebut dapat menstabilkan berbagai jenis minyak, namun dengan kemampuan emulsifikasi

yang sedikit berbeda (Gambar 4.80). Karena kemampuan emulsifikasi tersebut masih cukup kecil, maka perlu dilakukan optimasi lebih lanjut untuk mendapatkan kemampuan emulsifikasi yang lebih tinggi. Karakteristik SPR untuk nanokomposit yang diaplikasikan ke dalam sistem minyak-air juga dipelajari untuk melihat pengaruh penambahan minyak terhadap interaksi yang terjadi dalam sistem nanokomposit tersebut. Karena pada konsentrasi MUA yang tinggi emulsi membentuk koloid yang sangat keruh, maka untuk tujuan ini digunakan konsentrasi MUA yang sangat rendah yaitu 0,0001 g/25 mL. Interaksi antara nanokomposit dengan minyak dapat menggeser panjang gelombang maupun menurunkan absorbansi puncak SPR.



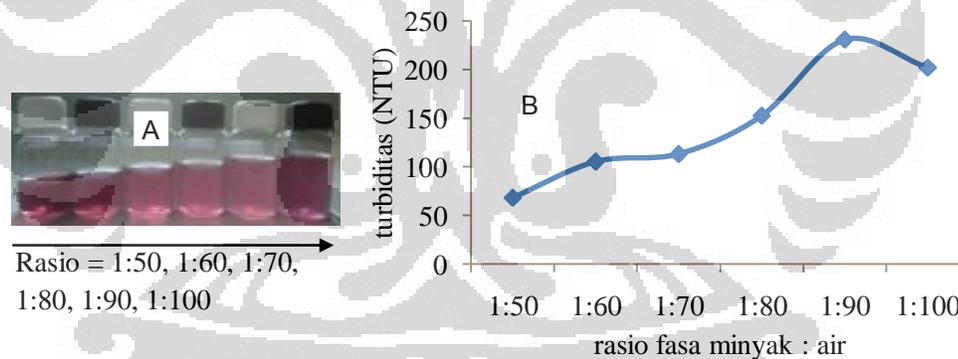
Gambar 4.81 A. Spektra SPR untuk Au/alginat/MUA/dodekanatiol yang diaplikasikan ke sistem kloroform-air pada berbagai volume kloroform : 0 – 0,70 mL, dari atas ke bawah. B. Kurva hubungan antara absorbansi (▲) dan panjang gelombang (■) puncak SPR dengan volume kloroform

Hasil pengujian secara spektrofotometri UV-Vis (Gambar 4.81) menunjukkan bahwa dengan semakin banyaknya minyak yang terikat dalam droplet emulsi maka absorbansi spektra SPR nanokomposit menjadi semakin rendah dan panjang gelombangnya bergeser ke arah nilai yang lebih besar (*red-shift*). Penurunan intensitas puncak SPR diakibatkan oleh interaksi antara partikel nanokomposit dengan minyak dalam antarmuka minyak-air, yang mereduksi interaksi antara plasmon permukaan dengan radiasi yang datang. Hal yang sama juga menyebabkan *red-shift* karena energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi gerakan elektron plasmon permukaan menjadi berkurang.

4.5.1.6 Pengaruh rasio fasa minyak : fasa air

Rasio fasa minyak : fasa air berpengaruh terhadap pembentukan emulsi yang stabil. Untuk emulsi minyak dalam air (o/w), fasa minyak relatif lebih kecil proporsinya dibandingkan dengan fasa air, atau nilai rasio fasa minyak : fasa air relatif kecil. Dengan mengatur konsentrasi nanokomposit konstan, variasi rasio fasa minyak : fasa air diuji dalam rentang 1 : 100 hingga 1 : 50.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa makin tinggi rasio fasa minyak : fasa air, larutan makin keruh (Gambar 4.82 A) dan hal ini didukung dengan hasil pengukuran turbiditas. Dengan meningkatnya rasio fasa minyak : fasa air, turbiditas makin meningkat, hingga nilai optimum, kemudian turun sedikit pada rasio yang lebih tinggi (Gambar 4.82 B). Kenaikan nilai turbiditas tersebut mengindikasikan pembentukan emulsi yang makin efektif. Selain dilihat dari nilai turbiditas, efektivitas pembentukan emulsi juga dilihat dari pemisahan fasa yang terjadi. Dengan meningkatnya rasio fasa minyak : fasa air hingga nilai turbiditas yang optimum, lapisan minyak di bagian atas semakin berkurang, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.82 A.

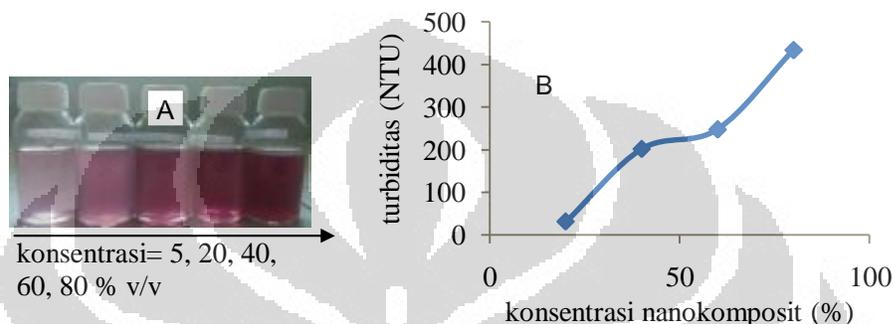


Gambar 4.82 A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA pada variasi rasio fasa minyak : air. B. Nilai turbiditas untuk emulsi pada berbagai rasio fasa minyak : fasa air

4.5.1.7 Pengaruh konsentrasi nanokomposit

Karena nanokomposit berperan sebagai penstabil emulsi, maka semakin besar konsentrasi nanokomposit, dapat diprediksikan bahwa kemampuan emulsifikasi makin besar. Dalam emulsi Pickering, partikel menata diri di sekeliling tetesan minyak dan teradsorpsi secara efektif pada permukaan tetesan tersebut sehingga interaksi antar tetesan dapat dihindari. Hal ini menjadikan

ukuran tetesan tetap konstan dan kestabilan emulsi dapat terjaga. Secara umum terdapat dua faktor yang menentukan kestabilan emulsi yaitu energi yang cukup untuk memutuskan ikatan antar molekul dalam minyak serta jumlah partikel yang cukup untuk menstabilkan emulsi. Jika permukaan tetesan telah terlapiasi dengan partikel secara sempurna, maka semakin besar konsentrasi partikel ukuran tetesan emulsi semakin kecil.



Gambar 4.83 – A. Emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/ alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi konsentrasi nanokomposit (% v/v dinyatakan sebagai volume nanokomposit per volume total fasa air). B. Nilai turbiditas untuk emulsi pada Gambar A

Dengan menggunakan nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada konsentrasi MUA 0,0008 g/25 mL, kemampuan emulsifikasi nanokomposit tersebut dipelajari dalam rentang konsentrasi 5 hingga 80 % v/v. Konsentrasi nanokomposit yang rendah yaitu 5 % v/v tidak mampu menstabilkan emulsi dengan baik, yang ditunjukkan oleh warna koloid yang tetap jernih dan lapisan minyak yang masih terdapat di bagian atas. Dengan meningkatnya konsentrasi nanokomposit, warna jernih berubah menjadi keruh, dan lapisan minyak di permukaan berkurang secara signifikan, yang menunjukkan pembentukan emulsi yang efektif (Gambar 4.83 A) Hasil pengujian turbidimetri menunjukkan kenaikan nilai turbiditas yang signifikan dengan meningkatnya konsentrasi nanokomposit (Gambar 4.83 B).

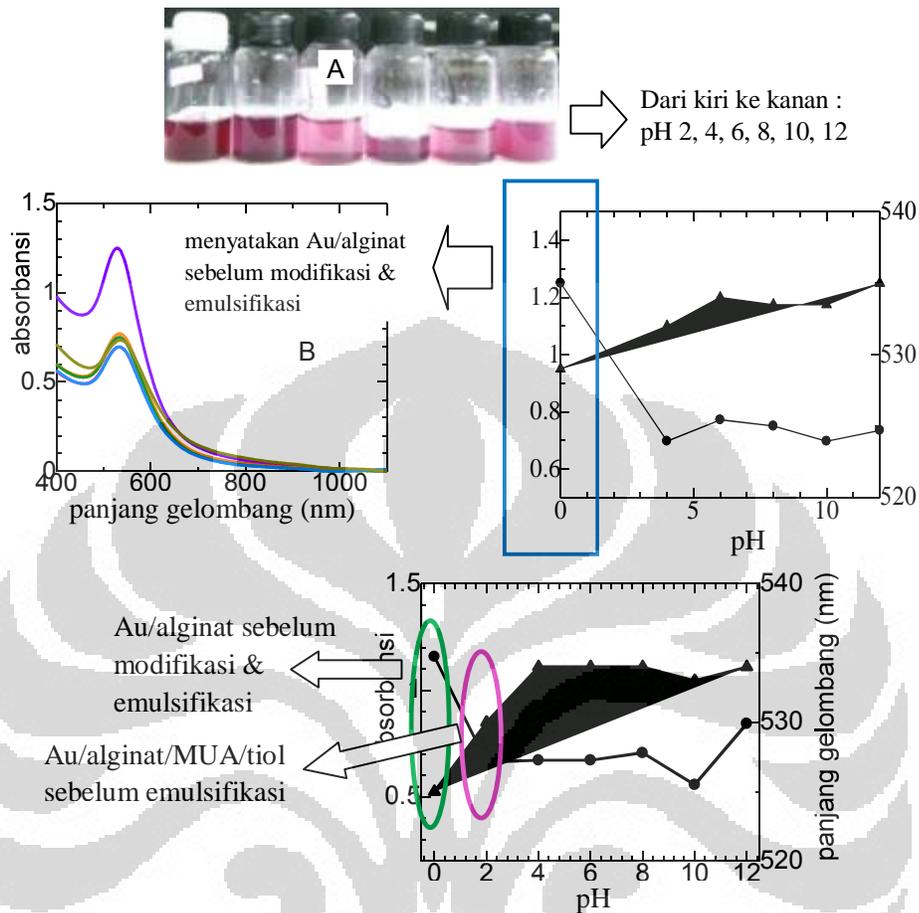
4.5.1.8 Pengaruh pH terhadap kemampuan emulsifikasi

Karena pH berkaitan dengan kecenderungan pembentukan anion dari gugus -COOH alginat dan MUA, yang pada akhirnya berhubungan dengan

interaksi elektrostatik antar gugus tersebut, maka pH dapat mempengaruhi kestabilan elektrostatik nanokomposit sekaligus emulsi yang dihasilkan. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa tetesan minyak yang distabilkan oleh partikel yang saling tarik-menarik membentuk lapisan yang rapat di sekeliling minyak, relatif lebih stabil dibandingkan dengan tetesan minyak yang diselimuti oleh partikel yang saling tolak-menolak, karena tolakan tersebut memberikan kesempatan bagi tetesan minyak untuk saling berinteraksi dengan sesamanya sehingga terbentuklah tetesan yang lebih besar, yang pada akhirnya akan merusak sistem emulsi. Di sisi lain, pH yang terlalu rendah juga memungkinkan terbentuknya ikatan hidrogen dalam jumlah yang cukup besar mengakibatkan agregasi nanokomposit yang tidak terkontrol. Pada kondisi tersebut pembentukan emulsi menjadi tidak efektif karena penataan nanokomposit yang rapat sulit dicapai.

Pada penelitian ini dilakukan pengujian terhadap beberapa variasi pH, yaitu 2, 4, 6, 8, 10, dan 12, pada kondisi eksperimen lainnya yang konstan, termasuk jumlah fasa minyak. Untuk dapat mempelajari karakteristik optis emulsi, digunakan konsentrasi MUA yang cukup kecil (0,0001 g/25 mL), sehingga didapatkan emulsi yang tidak terlalu keruh dan puncak SPR nanokomposit masih dapat terbaca dengan jelas. Eksperimen juga dilakukan dengan menggunakan konsentrasi MUA yang cukup tinggi yaitu 0,001 g/25 mL. Pada kondisi tersebut emulsi cukup keruh sehingga pengujian turbidimetri dapat dilakukan untuk melihat efektivitas pembentukan emulsi.

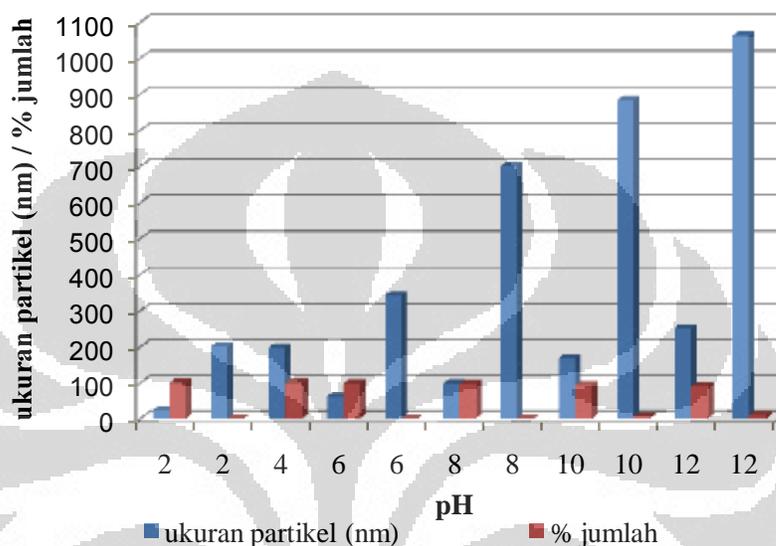
Untuk konsentrasi MUA sebesar 0,0001 g/25 mL, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pengaruh pH relatif kecil dalam meningkatkan kemampuan emulsifikasi nanokomposit. Hal ini dapat dilihat dari jumlah volume minyak yang dapat terikat dalam sistem emulsi, yang relatif tidak berubah dengan adanya perubahan pH. Hal ini dapat disebabkan oleh tidak adanya perubahan dalam hal interaksi antara nanokomposit dan minyak, sebagaimana terlihat dari sangat kecilnya perbedaan spektra SPR di antara berbagai nilai pH, baik dari segi absorbansi, panjang gelombang, maupun lebar puncak (Gambar 4.84).



Gambar 4.84 A. Nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem kloroform-air pada berbagai pH (Au = 0.30 mM, alginat 0,25 % b/v, MUA 0,0183 mM, dodekanatiol 5%, pH sintesis AuNP = 4, Au : MUA : tiol = 6:2:2). B. Spektra SPR untuk nanokomposit pada Gambar A. Kurva hubungan antara pH dengan absorbansi (●) dan panjang gelombang (▲) puncak SPR hari pertama (C) dan hari ke-3 (D)

Hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan bahwa pH berpengaruh cukup signifikan terhadap ukuran droplet emulsi, sebagaimana diperlihatkan Gambar 4.84. Pada berbagai pH yang diuji terlihat bahwa sebagian besar emulsi yang dihasilkan memiliki dua jenis ukuran partikel, kecuali pada pH 4. Dilihat dari nilai % jumlah, dapat diketahui bahwa pada pH 2, sebagian besar partikel memiliki ukuran sekitar 20 nm, dan hanya sedikit sekali yang membentuk ukuran partikel di atas 100 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa sebagian besar partikel dalam sistem tersebut tidak dapat membentuk droplet emulsi yang stabil, dan

sebagian kecil hanya membentuk agregat antara nanokomposit. Fasa minyak dalam sistem tersebut tidak terperangkap secara efektif oleh lapisan partikel nanokomposit di sekelilingnya. Hal ini juga dapat diamati secara visual, yaitu dari fasa minyak yang terlihat memisah.

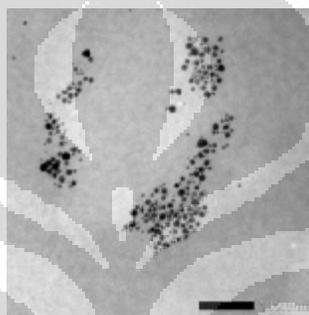


Gambar 4.85 Histogram hubungan antara pH dengan ukuran partikel dan % jumlah untuk sistem emulsi kloroform-air yang distabilkan oleh Au/alginat/MUA/dodekanatiol

Pada pH 4, pembentukan emulsi dengan ukuran partikel yang cukup besar terlihat efektif, berdasarkan hasil pengujian ukuran partikel yang menunjukkan nilai sekitar 200 nm dengan % jumlah 100%. Nilai % jumlah tersebut menunjukkan bahwa sistem tersebut memiliki homogenitas ukuran yang tinggi. Hasil pengujian juga tidak menunjukkan adanya partikel nanokomposit berukuran kecil, yang mengindikasikan bahwa seluruh partikel nanokomposit telah bergabung membentuk sistem droplet emulsi yang homogen.

Pada pH yang lebih tinggi, yaitu pH 6 hingga pH 12, terlihat kecenderungan pembentukan ukuran partikel yang makin besar dengan semakin meningkatnya pH. Hal ini menunjukkan kestabilan droplet emulsi yang makin menurun. Sistem pada kondisi tersebut juga memiliki 2 jenis ukuran partikel, yang mengindikasikan heterogenitas yang tinggi. Meskipun ukuran droplet emulsi yang cukup besar (di atas 300 nm) tersebut memiliki % jumlah yang cukup rendah (<

10%), namun kecenderungan kenaikan ukuran maupun % jumlah tersebut cukup signifikan dengan meningkatnya pH. Penjelasan yang mungkin adalah bahwa kenaikan tolakan elektrostatis antar molekul nanokomposit memungkinkan jarak antar nanokomposit makin renggang sehingga kecenderungan untuk berinteraksi antar droplet emulsi semakin besar. Hal inilah yang mengakibatkan meningkatnya ukuran droplet emulsi. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pH optimum untuk pembentukan emulsi yang stabil adalah pada saat tolakan elektrostatis minimum.



Gambar 4.86 Gambar TEM untuk tetesan minyak dalam air yang distabilkan oleh nanopartikel Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada pH 4 (*scale bar = 100 nm*)

Gambar TEM menunjukkan bahwa nanokomposit membentuk kluster dan sebagian dari nanokomposit tersebut berada di sekeliling tetesan minyak (Gambar 4.86). Namun lapisan nanokomposit pada permukaan tetesan tidak sempurna, dan pada sebagian permukaan tidak terjadi adsorpsi nanokomposit, sehingga memiliki kecenderungan untuk berinteraksi dengan tetesan yang lain dan membentuk ukuran tetesan yang besar. Hal ini menyebabkan terpisahnya fasa minyak dari sistem emulsi. Dengan demikian kestabilan emulsi sangat bergantung pada konsentrasi nanokomposit pada seluruh permukaan tetesan, sebagaimana telah dijelaskan pada sub-bab sebelumnya.

Pengujian pengaruh pH juga dilakukan pada konsentrasi MUA yang lebih besar, yaitu 0,001 g/25 mL. Untuk konsentrasi MUA sebesar 0,001 g/25 mL, emulsi yang didapatkan memiliki tingkat kekeruhan yang tinggi, sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.87 kiri. Dengan demikian karena kondisi tersebut, pengujian secara spektrofotometri tidak dapat dilakukan. Karakterisasi untuk

sistem emulsi tersebut dilakukan dengan pengujian turbiditas dan ukuran partikel. Hasil uji mikroskopi optis untuk emulsi dengan konsentrasi MUA 0,001 g/25 mL diperlihatkan oleh Gambar 4.87 kanan. Berdasarkan Gambar 4.87 tersebut, terlihat bahwa droplet emulsi dalam jumlah cukup banyak yang tersebar merata dan berukuran cukup kecil. Berdasarkan skala, ukuran droplet emulsi tersebut sekitar beberapa mikron atau bahkan lebih kecil lagi yaitu ratusan nanometer. Meskipun tidak terlalu jelas, namun terlihat bahwa pada permukaan droplet emulsi tersebut terdapat lapisan cukup tebal di sekelilingnya. Lapisan tersebut merupakan lapisan nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol yang menata diri dengan penataan yang rapat pada permukaan droplet emulsi. Penataan yang rapat tersebut dapat digambarkan seperti yang terlihat dalam gambar TEM (Gambar 4.86).



Gambar 4.87 Kiri : Sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH. Rasio Au/alginat : MUA : dodekanatiol = 6:2:2 dan konsentrasi MUA 0,001 g/25 mL. Kanan : Foto mikroskop optis untuk emulsi pada yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada konsentrasi MUA = 0,001 g/25mL

Gambar 4.87 kiri memperlihatkan bahwa pada pH 2, warna koloid masih relatif jernih dan tidak memperlihatkan tingkat kekeruhan yang signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada pH tersebut pembentukan emulsi tidak berjalan dengan optimal. Dengan meningkatnya pH menjadi ≥ 4 , warna koloid terlihat sangat keruh, yang mengindikasikan pembentukan emulsi secara efektif. Meskipun pada rentang pH 4 – 12 semua koloid memiliki tingkat kekeruhan yang tinggi, namun memiliki warna yang berbeda, khususnya untuk pH 12. Emulsi yang terbentuk pada pH 12 memiliki warna ungu yang pekat dan tidak mengandung komponen warna merah sedikit pun. Hal ini mengindikasikan pembentukan agregat nanokomposit yang intensif pada pH tersebut. Pembentukan agregat tersebut jika

tidak terkontrol, dapat mengakibatkan pembentukan emulsi yang tidak efektif karena stabilisasi droplet emulsi tidak berjalan dengan baik.

Perbandingan tingkat kekeruhan pada rentang pH 4 hingga 12 relatif sulit diamati secara visual, sehingga harus dilakukan pengujian turbiditas. Hasil yang diperoleh (Tabel 4.14) memperlihatkan bahwa pada pH 2 nilai turbiditas cukup kecil, sedangkan pada pH > 2, yaitu dalam rentang 4 – 10, nilai turbiditas cukup besar. Pada pH 12, nilai turbiditas kembali menurun, meskipun masih relatif lebih tinggi dibandingkan dengan pH 2. Berdasarkan data tersebut dapat dikatakan bahwa pembentukan emulsi tidak efektif pada kondisi pH yang terlalu kecil maupun terlalu besar.

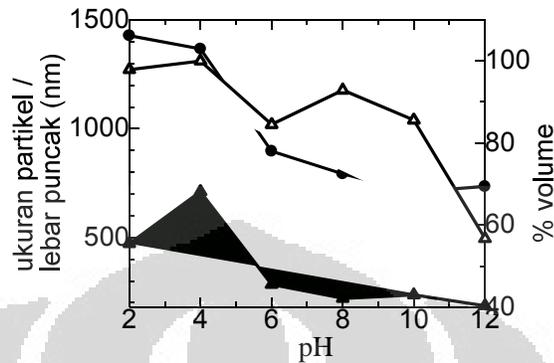
Tabel 4.14 Data turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dan kemampuan emulsifikasi nanokomposit tersebut pada berbagai pH

pH	Turbiditas (NTU)	Volume minyak yang terikat dalam sistem emulsi (mL)
2	82,1	0,20
4	H1	0,60
6	482	0,50
8	649	0,50
10	H1	0,60
12	233	0,60

H1 = tidak terukur oleh alat (nilai turbiditas melebihi batas deteksi alat)

Kemampuan emulsifikasi dinyatakan sebagai volume minyak yang terikat dalam sistem emulsi yang stabil, dan pada Tabel 4.14 terlihat bahwa pada pH 2 hanya sedikit sekali fasa minyak (fasa organik) yang dapat terikat dalam sistem emulsi. Kemampuan emulsifikasi meningkat dengan meningkatnya pH, namun pada pH 12, meskipun kemampuan emulsifikasinya sama dengan pada pH 10, nilai turbiditasnya berbeda, yaitu pada pH 12 turbiditasnya lebih rendah. Karena pengukuran turbiditas dilakukan 1 minggu setelah preparasi, hal ini mengindikasikan bahwa kestabilan pada pH 12 relatif lebih rendah dibandingkan

pada pH 10. Penjelasan lebih detail tentang kestabilan akan dibahas pada sub-bab berikutnya.



Gambar 4.88 Kurva hubungan antara pH sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dengan ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak (▲). Konsentrasi MUA = 0,001 g/25mL. Rasio 6:2:2 (AuCl₄⁻ 0,30 mM, alginat 0,25% b/v)

Hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan bahwa emulsi berukuran sekitar 700 nm hingga 1400 nm (Gambar 4.88). Hal ini sesuai dengan hasil pengujian dengan mikroskop optis (Gambar 4.87 kanan). Gambar 4.88 juga memperlihatkan bahwa ukuran partikel dipengaruhi secara signifikan oleh pH. Menurunnya ukuran partikel dengan meningkatnya pH dapat dimungkinkan karena adanya tolakan elektrostatis antar tetesan emulsi, yang terjadi akibat muatan negatif yang lebih berlimpah pada permukaan tetesan tersebut, pada pH yang makin tinggi. Meskipun demikian distribusi ukuran partikel juga mengalami penurunan, karena meningkatnya pH yang juga berarti meningkatnya kekuatan ionik dapat menurunkan kestabilan nanokomposit sehingga terjadi kecenderungan untuk membentuk agregat antar nanokomposit dan terlepas dari permukaan tetesan emulsi. Pada pH 12, distribusi ukuran partikel yang dinyatakan sebagai % volume mengalami penurunan signifikan sehingga menjadi di bawah 60%. Hal ini menunjukkan semakin tingginya heterogenitas ukuran partikel. Detail lebih lanjut dapat dilihat pada Lampiran 24 yang menunjukkan adanya tiga buah ukuran partikel yang dominan dalam sistem emulsi tersebut. Ketiga jenis ukuran tersebut memiliki % volume yang cukup besar, yang menunjukkan kelimpahannya yang cukup signifikan. Di antara ketiga jenis partikel tersebut, terlihat adanya partikel

yang berukuran cukup besar. Data tersebut memberikan bukti bahwa agregasi dapat terjadi pada pH yang sangat tinggi. Hal ini sesuai dengan kenampakan emulsi yang berwarna ungu dan bukan magenta seperti emulsi pada pH lainnya.

4.5.1.9 Kestabilan sistem emulsi terhadap waktu penyimpanan

Kestabilan sistem emulsi terhadap waktu penyimpanan diuji pada beberapa variabel yaitu variasi pH dan variasi konsentrasi NaCl.

1. Kestabilan sistem emulsi pada berbagai pH

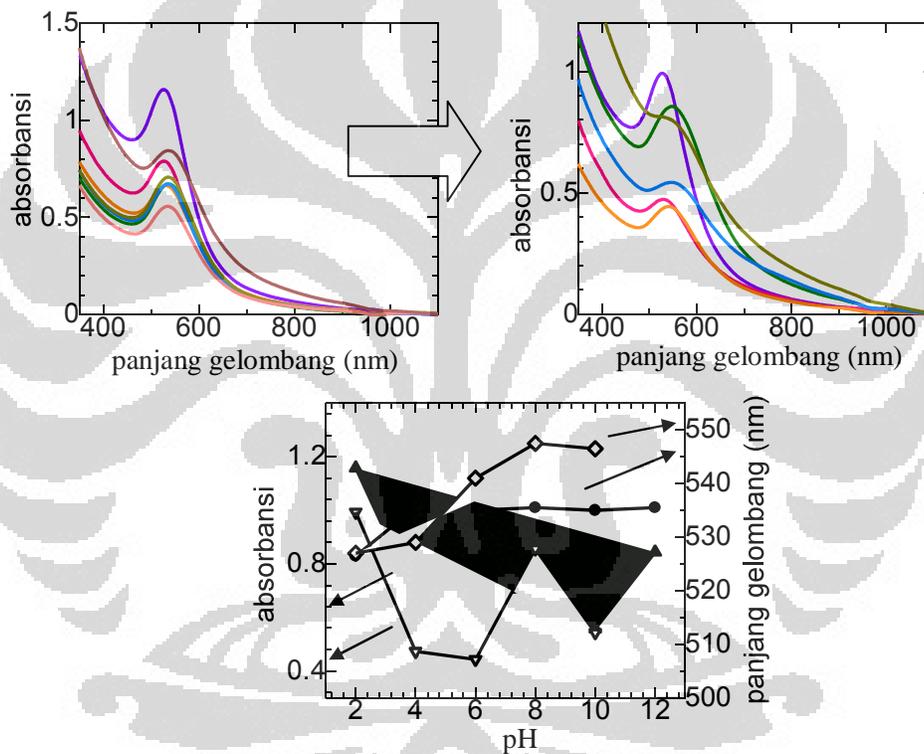
Sebagaimana telah dibahas dalam sub-bab sebelumnya, semakin tinggi pH, maka semakin besar kemungkinan untuk mengalami tolakan elektrostatis antar nanokomposit, yang mengakibatkan meningkatnya ukuran droplet emulsi. Interaksi antar droplet tersebut dapat menjadi semakin intensif dengan berjalannya waktu, sehingga peningkatan ukuran droplet semakin besar. Hal ini mendorong terpisahnya droplet tersebut dari lapisan nanokomposit yang mengelilinginya, sehingga emulsi menjadi tidak stabil. Hal ini dapat diamati secara visual, seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 4.89. Semakin tinggi pH, warna koloid yang ungu gelap menjadi makin pudar dan lebih putih. Lapisan nanokomposit berwarna ungu terpisah dari sistem emulsi dan sebagian berada atas.



Gambar 4.89 Kenampakan sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada pH 4, 8, 10, 12 (dari kiri ke kanan) setelah waktu penyimpanan selama 1 bulan

Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi (Gambar 4.90 A dan B) juga mengalami perubahan dengan berjalannya waktu. Untuk emulsi pada pH 12, spektra SPR tidak lagi membentuk puncak yang *well-defined*, namun membentuk *shoulder*. Hal ini mengindikasikan berkurangnya konsentrasi nanokomposit dalam sistem koloid, disebabkan oleh terbentuknya agregat berukuran besar yang terpisah dari fasa kontinu. Berdasarkan Gambar 4.90 C, secara umum terjadi penurunan absorbansi baik pada pH rendah maupun

tinggi dan pergeseran panjang gelombang yang makin besar dengan makin meningkatnya pH. Meningkatnya panjang gelombang tersebut diperkirakan karena meningkatnya ukuran droplet emulsi secara intensif seperti yang dijelaskan di atas. Hal ini didukung oleh hasil pengujian ukuran partikel yang menunjukkan bahwa ukuran partikel skala mikro sudah tidak dijumpai lagi dalam emulsi, karena terpisah dari fasa kontinu, dan yang tertinggal dalam sistem koloid tersebut hanya partikel nanokomposit berukuran kecil yang diduga tidak teradsorpsi secara efektif pada permukaan minyak.



Gambar 4.90 Spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH, setelah dipreparasi (A) dan setelah waktu penyimpanan selama 3 minggu (B). (Au/alginat disintesis dengan kondisi : AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,375 % b/v, pH 4, dimodifikasi dengan rasio volume Au/alginat : MUA : dodekanatiol = 6 : 2 : 2). C. Pengaruh pH terhadap nilai absorbansi (\blacktriangle, ∇) dan panjang gelombang (\bullet, \diamond) setelah dipreparasi dan setelah disimpan selama 3 minggu, secara berturut-turut

Untuk konsentrasi MUA sebesar 0,001 g/25 mL, kestabilan sebagai fungsi pH juga terlihat dengan jelas dan memiliki pola yang mirip dengan emulsi pada konsentrasi MUA 0,0001 g/25 mL. Gambar 4.91 memperlihatkan bahwa emulsi pada pH 12 tidak stabil bahkan dalam waktu penyimpanan 7 hari, sedangkan emulsi yang dipreparasi dalam rentang pH 4 – 10 masih relatif stabil dalam waktu penyimpanan yang sama. Warna ungu yang karakteristik untuk nanokomposit terpisah dari sistem emulsi dan membentuk lapisan di bagian atas. Hal ini menunjukkan bahwa agregasi terjadi dengan sangat intensif pada pH tinggi. Penggunaan konsentrasi MUA dalam jumlah yang besar (0,001 g/25 mL) tetap tidak dapat mengurangi kecenderungan pembentukan agregat.



Gambar 4.91 Kenampakan sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada pH 4, 8, 10, 12 (dari kiri ke kanan) setelah waktu penyimpanan selama 7 hari

2. Kestabilan sistem emulsi terhadap penambahan NaCl

Penambahan senyawa ionik seperti garam dapat mempengaruhi densitas muatan di sekeliling nanokomposit. Untuk sistem emulsi yang melibatkan penstabil berupa nanokomposit yang bermuatan, hal ini dapat berpengaruh terhadap kestabilan emulsi. Sebagaimana telah dipelajari dalam sub-bab sebelumnya yang menjelaskan tentang pengaruh NaCl terhadap kestabilan nanopartikel Au/alginat maupun Ag/alginat, semakin besar konsentrasi NaCl, maka tolakan elektrostatis pada permukaan nanopartikel tersebut akan tereduksi sehingga kestabilan menurun. Jika nanokomposit berbasis Au/alginat diaplikasikan sebagai penstabil emulsi minyak dalam air, maka diharapkan nanokomposit tersebut tertata dengan teratur membentuk lapisan yang menyelimuti tetesan minyak, sehingga antara molekul minyak tidak saling berinteraksi. Dengan adanya NaCl, nanokomposit akan cenderung untuk berinteraksi dengan sesamanya membentuk agregat sehingga lapisan nanokomposit pada permukaan tetesan minyak akan berkurang. Hal ini

menyebabkan tetesan minyak akan cenderung berinteraksi dengan tetesan minyak yang lain, dan pada akhirnya terjadi pemisahan fasa antara fasa minyak dan fasa air. Hal ini ditunjukkan oleh Gambar 4.92 yang memperlihatkan perubahan kenampakan koloid yang signifikan dengan adanya penambahan NaCl yang semakin banyak.



Gambar 4.92 Dari kiri ke kanan : sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada penambahan NaCl sebanyak 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 gram, setelah waktu penyimpanan selama 3 hari

Dalam waktu penyimpanan yang cukup singkat, yaitu 3 hari, terjadi pemisahan fasa yang jelas, dan pemisahan tersebut semakin intensif dengan semakin besarnya konsentrasi NaCl. Pada penambahan NaCl sebesar 0,20 gram, pemisahan fasa tidak terlalu jelas, dan emulsi masih memperlihatkan kekeruhan yang cukup besar. Dengan meningkatnya konsentrasi NaCl, warna koloid yang keruh berubah dari ungu menjadi semakin putih dan jernih. Hal ini menunjukkan terpisahnya fasa nanokomposit berwarna ungu dari sistem emulsi.

Tabel 4.15 Data turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH

massa NaCl (g)	Turbiditas (NTU)
0,00	H1
0,20	H1
0,40	781
0,60	627
0,80	633
1,00	395

H1 = tidak terukur oleh alat (nilai turbiditas melebihi batas deteksi alat)

Hasil pengukuran turbiditas (Tabel 4.15) menunjukkan bahwa dengan semakin meningkatnya jumlah NaCl yang ditambahkan, maka nilai turbiditas relatif semakin menurun. Hal ini menunjukkan berkurangnya kestabilan sistem emulsi pada kondisi tersebut. Penambahan NaCl sebanyak 0,20 gram relatif tidak terlalu berpengaruh terhadap nilai turbiditas, namun pada massa NaCl yang lebih tinggi penurunan turbiditas terlihat signifikan.

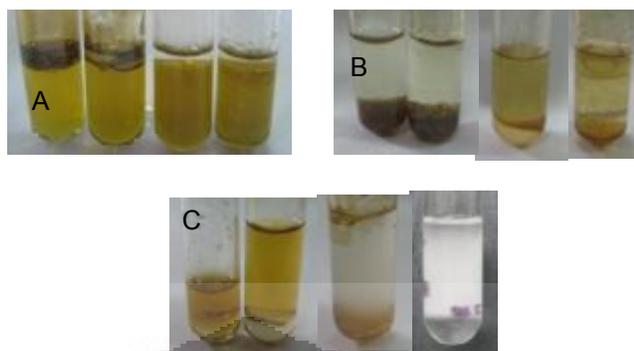
4.5.2 Nanokomposit berbasis Ag/alginat dalam sistem emulsi minyak-air

4.5.2.1 Pengaruh modifikasi dengan senyawa berbasis tiol

Sebagaimana halnya Au/alginat yang bersifat sangat hidrofilik karena banyak mengandung muatan negatif pada gugus karboksilat anionik alginat, demikian pula untuk sistem Ag/alginat. Oleh karena itu perlu dilakukan juga modifikasi terhadap Ag/alginat untuk mengatur tingkat hidrofobisitas sistem nanokomposit tersebut, sebelum diaplikasikan sebagai penstabil emulsi. Seperti Au/alginat, modifikasi tersebut juga dilakukan dengan menggunakan dodekanatiol.

Pengujian konsentrasi dodekanatiol yang digunakan dalam proses hidrofobisasi menunjukkan bahwa pada konsentrasi dodekanatiol yang tinggi, tingkat hidrofobisitas Ag/alginat sangat tinggi, sehingga afinitas nanokomposit tersebut dalam fasa minyak sangat besar. Hal ini diperlihatkan oleh berpindahnya partikel Ag/alginat dari fasa air menuju fasa minyak (dalam hal ini yaitu kloroform), sehingga lapisan bawah menjadi berwarna kecoklatan (Gambar 4.93 B).

Penambahan MUA diharapkan dapat memperbaiki karakter hidrofobisitas/hidrofilisitas Ag/alginat, sehingga nanokomposit yang dihasilkan dapat diaplikasikan ke dalam sistem emulsi. Hasil pengujian terhadap Ag/MUA (tanpa melibatkan dodekanatiol) memperlihatkan bahwa Ag/MUA masih relatif hidrofilik sehingga lapisan kloroform akan memisah di bagian bawah (Gambar 4.93 C). Penambahan MUA dan dodekanatiol sekaligus diharapkan dapat mengubah karakter nanopartikel Ag/alginat sehingga nanokomposit yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai penstabil emulsi.

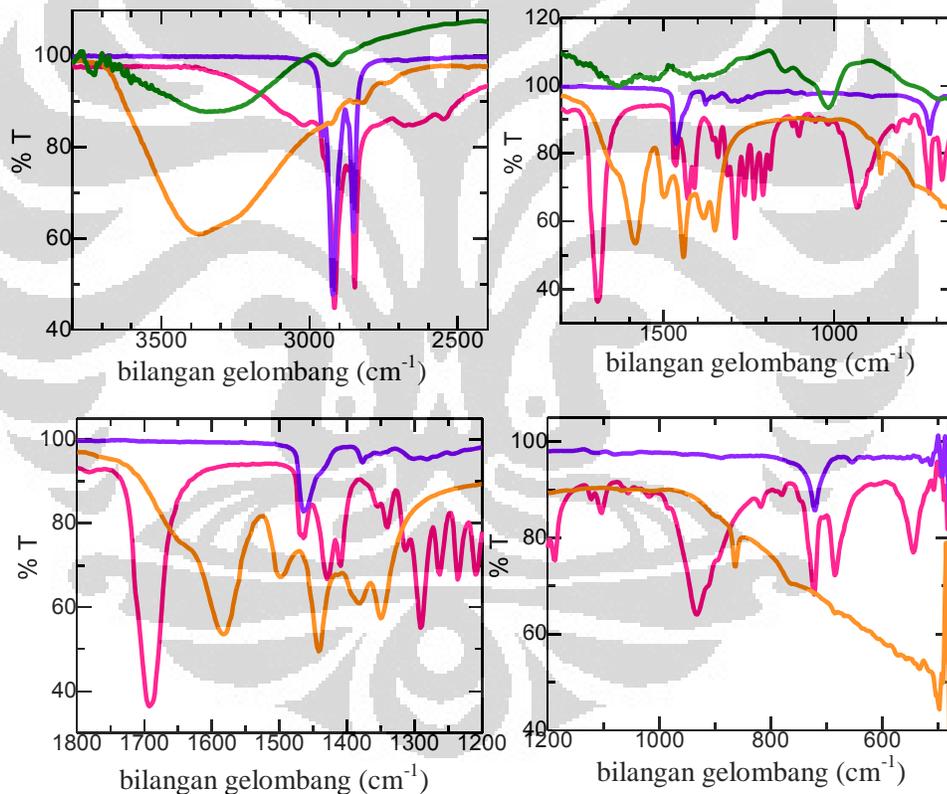


Gambar 4.93 A. Ag/alginat yang dimodifikasi dengan dodekanatiol dengan konsentrasi 50%, 20%, 10%, 5% (dari kiri ke kanan). B. Ag/alginat termodifikasi dodekanatiol yang diaplikasikan untuk menstabilkan sistem kloroform-air, dari kiri ke kanan : konsentrasi dodekanatiol 50%, 20%, 10%, 5%. C. Dari kiri ke kanan : Ag/alginat, Ag/alginat/MUA, Ag/alginat/dodekanatiol yang ditambah MUA, dan MUA, semuanya dalam sistem kloroform-air

Untuk mengkonfirmasi pembentukan nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol, maka dilakukan karakterisasi dengan menggunakan spektrofotometri FTIR. Spektrum FTIR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol diperlihatkan oleh Gambar 4.94. Jika dibandingkan dengan spektra Au/alginat sebelum dimodifikasi dengan MUA dan dodekanatiol, spektrum nanokomposit menunjukkan terjadinya pelebaran puncak dan peningkatan intensitas pada bilangan gelombang yang karakteristik untuk -OH dari -COOH yaitu di daerah sekitar 3300 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan melimpahnya gugus karboksilat dalam sistem disebabkan adanya tambahan dari MUA. Jika dibandingkan dengan senyawa MUA dan dodekanatiol murni, puncak pada daerah $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ dalam spektrum nanokomposit bergeser sedikit ke arah nilai yang lebih rendah. Pergeseran (*red shift*) tersebut merupakan indikasi adanya kristalinitas yang lebih tinggi (*higher degree of ordering*) dari senyawa tiol pada permukaan nanokomposit (Ang dan Chin, 2004, Sandhyarani, 2000).

Puncak untuk ikatan S-H pada daerah di sekitar $2500 - 2550 \text{ cm}^{-1}$ tidak terlihat dalam spektrum nanokomposit, hal ini menunjukkan bahwa terjadi deprotonasi dan sulfur mengikat Ag secara kovalen membentuk ikatan Ag-S (Amoli *et.al.*, 2012). Puncak karbonil pada MUA yaitu pada daerah sekitar 1700 cm^{-1} bergeser ke arah bilangan gelombang yang lebih rendah. Hal ini disebabkan

oleh adanya distorsi spasial yang dihasilkan oleh lapisan ligan dengan densitas yang tinggi. Puncak tersebut mengalami tumpang-tindih dengan puncak karbonil dari alginat pada bilangan gelombang antara $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. Spektra MUA, dodekanatiol dan nanokomposit memperlihatkan puncak pada $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan oleh vibrasi *wagging* S-CH₂. Puncak tersebut tidak terlihat pada spektrum Ag/alginat dan jika dibandingkan dengan MUA dan dodekanatiol puncak tersebut mengalami pergeseran pada spektrum nanokomposit. Tekukan (*bending*) C-S-H dalam MUA dan dodekanatiol yang diperlihatkan oleh bilangan gelombang sekitar 720 cm^{-1} , mengalami pergeseran dalam spektrum nanokomposit yaitu menjadi sekitar 760 cm^{-1} .



Gambar 4.94 Spektrum FTIR nanokomposit Ag/alginat (hijau), Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol (orange), MUA (pink) dan dodekanatiol (ungu) pada berbagai rentang bilangan gelombang

Seperti halnya nanokomposit Au/alginate/tiol, interaksi yang hampir sama juga terjadi antara molekul alginate dan tiol dalam sistem nanokomposit Ag/alginate/tiol, demikian juga dalam hal pembentukan kluster nanokomposit.

4.5.2.2 Variasi rasio volume Ag : MUA : dodekanatiol

Untuk mendapatkan karakteristik yang diharapkan, dicari rasio volume Ag/alginate : MUA : dodekanatiol yang optimum dari beberapa variasi yang diuji yaitu sebagaimana yang ditunjukkan dalam Tabel 4.16 berikut. Volume MUA dan dodekanatiol diatur supaya relatif lebih kecil dibandingkan dengan volume Ag/alginate karena baik MUA maupun dodekanatiol dapat berpengaruh secara signifikan terhadap karakteristik hidrofilisitas/hidrofobisitas nanokomposit berbasis Ag/alginate bahkan dalam jumlah sedikit. Penambahan senyawa tiol pemodifikasi dalam jumlah banyak dapat mengakibatkan interaksi antara Ag dan molekul tiol tidak efektif.

Tabel 4.16 Rasio antara Ag/alginate : MUA : dodekanatiol yang diuji dalam percobaan

Ag/alginate (mL)	MUA (mL)	dodekanatiol (mL)
10	1	1
10	1	2
10	1	3
10	2	1
10	2	2
10	2	3
10	3	1
10	3	2
10	3	3

Nanokomposit berbasis Ag/alginate yang dimodifikasi dengan senyawa tiol dengan komposisi / rasio sesuai Tabel 4.16 diperlihatkan dalam Gambar 4.93 (atas). Kenampakan koloid nanokomposit tersebut menunjukkan karakteristik optis yang berbeda secara signifikan dibandingkan dengan Ag/alginate tanpa modifikasi. Nanopartikel Ag/alginate sebelum dimodifikasi terlihat berwarna

kuning jernih agak kecoklatan, namun setelah dimodifikasi menjadi semakin terlihat coklat, bergantung pada rasio yang digunakan. Warna coklat tersebut tidak berubah menjadi kuning lagi meskipun dibiarkan selama beberapa hari. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pengikatan senyawa tiol tidak berlangsung secara reversibel.



Gambar 4.95 Atas : Dari kiri ke kanan, Ag/alginat, Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan rasio Ag:MUA:tiol = 10:1:3 ; 10:2:3 ; 10:3:3 ; 10:1:2 ; 10:2:2 ; 10:3:1 ; 10:3:2, 10:1:1, 10:2:1. Bawah : Dari kiri ke kanan, Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol = 10:1:3 ; 10:2:3 ; 10:3:3, setelah dipreparasi (A) dan setelah disimpan selama 1 hari (B)

Di antara berbagai rasio yang diuji, rasio yang menggunakan volume dodekanatiol sebanyak 3 mL (yaitu rasio 10:1:3, 10:2:3, 10:3:3) relatif kurang stabil. Hal ini diperlihatkan oleh perubahan warna yang cukup jelas dalam waktu penyimpanan selama 1 hari (Gambar 4.95 bawah), yaitu dari warna kuning kecoklatan terang menjadi lebih tipis. Dengan demikian pada tahap eksperimen selanjutnya, nanokomposit dengan rasio tersebut tidak digunakan. Ketidakstabilan tersebut dapat disebabkan oleh reaksi kompetisi antara alginat dengan dodekanatiol yang menyebabkan terlepasnya alginat dari Ag^0 . Sebelum terikat dengan dodekanatiol, dapat dimungkinkan sebagian dari Ag^0 teroksidasi kembali menjadi Ag^+ karena kecenderungan oksidasi Ag^0 dalam ukuran nano lebih besar dibandingkan dalam skala *bulk*.

Karakteristik nanokomposit pada berbagai variasi rasio tersebut dapat dilihat antara lain dari nilai tegangan muka, seperti yang dituliskan dalam Tabel

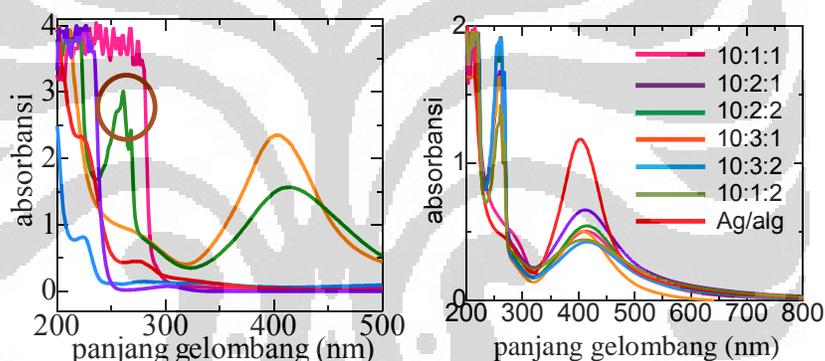
4.17. Ag/alginate yang belum dimodifikasi dengan senyawa tiol memiliki tegangan muka yang cukup besar sehingga tidak sesuai untuk diaplikasikan secara langsung ke dalam sistem emulsi, sebelum mengalami modifikasi. Nilai tegangan muka Ag/alginate relatif tidak jauh berbeda dengan Au/alginate (Tabel 4.13). Penurunan tegangan muka yang dihasilkan setelah Ag/alginate dimodifikasi dengan senyawa tiol juga memiliki pola yang sama dengan penurunan tegangan muka pada Au/alginate setelah dimodifikasi dengan senyawa tiol. Modifikasi dengan dodekanatiol menghasilkan penurunan tegangan muka yang lebih besar dibandingkan dengan modifikasi dengan MUA, sehingga jika rasio dodekanatiol : MUA lebih besar, maka nilai tegangan muka menjadi lebih rendah. Hal ini menjelaskan nilai tegangan muka pada rasio 10 : 1 : 2 yang merupakan nilai paling rendah dibandingkan dengan nilai pada rasio lainnya.

Tabel 4.17 Tegangan muka (mN/m) nanokomposit Ag/alginate, Ag/alginate/MUA/ dodekanatiol pada beberapa variasi rasio Ag/alginate : MUA : dodekanatiol

Rasio	Ulangan 1	Ulangan 2	Rata-rata
Ag/alginate	52,02	51,77	51,90
10 : 1 : 1	28,29	28,47	28,38
10 : 1 : 2	19,16	19,47	19,32
10 : 2 : 1	28,40	28,58	28,49
10 : 2 : 2	27,81	28,01	27,91

Pengujian dengan spektrofotometri UV-Vis dilakukan untuk melihat adanya interaksi yang terbentuk antara Ag/alginate dengan senyawa tiol sebagai pemodifikasi. Pergeseran panjang gelombang maupun penurunan/kenaikan absorbansi yang signifikan menunjukkan bahwa Ag/alginate tidak hanya bercampur dengan senyawa tiol (MUA dan dodekanatiol) namun membentuk interaksi yang efektif. Pengujian dengan spektrofotometri UV-Vis juga dilakukan terhadap nanokomposit yang telah diaplikasikan ke dalam sistem emulsi, untuk melihat pengaruh adanya minyak terhadap interaksi yang terjadi dalam sistem nanokomposit.

Gambar 4.96 menunjukkan bahwa terjadi pergeseran puncak spektra yang signifikan setelah Ag/alginat dimodifikasi dengan senyawaan tiol. Pergeseran panjang gelombang tersebut juga diikuti dengan penurunan absorbansi, dan terbentuknya puncak baru pada panjang gelombang daerah UV yaitu 260 nm (puncak yang dilingkari). Senyawa lain yang terlibat dalam sistem nanokomposit, yaitu MUA dan dodekanatiol, juga memiliki puncak pada daerah UV, namun dengan panjang gelombang yang berbeda secara signifikan dengan puncak baru tersebut, seperti yang terlihat jelas pada Gambar 4.96 kiri. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa puncak tersebut terbentuk akibat adanya interaksi antara Ag/alginat, MUA, dan dodekanatiol. Puncak baru tersebut terlihat pada semua variasi rasio kecuali 10:1:1 (Gambar 4.96 kanan). Puncak tersebut tidak ditemukan dalam spektrum Au/alginat/MUA/dodekanatiol.



Gambar 4.96 Kiri : Spektra UV-Vis untuk MUA (biru), alginat (merah), Ag-nitrat (ungu), dodekanatiol (pink), Ag/alginat (orange) dan Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (hijau). Kanan : Spektra SPR Ag/alginat (merah) dan Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Ag/alginat sebelum dimodifikasi memiliki panjang gelombang maksimum 403 nm, dan setelah dimodifikasi bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar, namun nilainya bergantung pada rasio yang digunakan. Hal ini dapat dilihat secara lebih jelas pada Tabel 4.18. Rasio 10:3:1 dan 10:3:2 menghasilkan pergeseran panjang gelombang yang cukup besar dibandingkan dengan rasio yang lain. Meskipun pergeseran panjang gelombang dapat menjadi indikasi bahwa terjadi interaksi antara nanopartikel dan senyawa pemodifikasi namun variabel tersebut bukan merupakan satu-satunya penentu untuk menetapkan rasio optimum

yang akan digunakan pada tahap berikutnya. Untuk dapat memastikan karakteristik nanokomposit pada setiap rasio, maka nanokomposit pada berbagai rasio tersebut harus diuji ke dalam sistem emulsi yang sebenarnya. Kemampuan emulsifikasi maupun kestabilan juga menjadi pertimbangan utama dalam memilih rasio yang optimum.

Pergeseran panjang gelombang juga mengindikasikan terbentuknya partikel berukuran besar / agregat, dan hal ini harus dikonfirmasi dengan pengujian ukuran partikel. Ukuran partikel yang relatif besar menguntungkan dalam stabilisasi emulsi, karena meningkatkan energi *detachment* sesuai dengan persamaan 2.20, namun di sisi lain mempersulit penataan yang efektif pada permukaan tetesan minyak. Hasil pengujian ukuran partikel (Tabel 4.18) menunjukkan bahwa kenaikan ukuran partikel setelah modifikasi dengan senyawa tiol tidak terlalu besar. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan kluster nanokomposit tidak berjalan dengan cukup efektif.

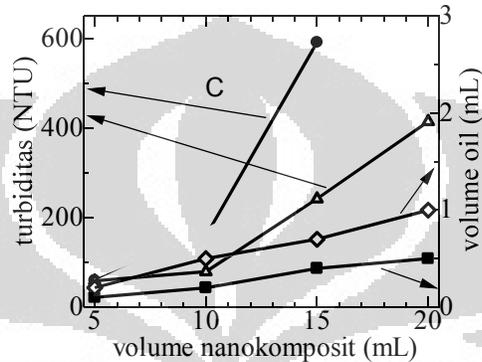
Tabel 4.18 Panjang gelombang puncak SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol serta ukuran partikel dan distribusinya (dinyatakan sebagai % volume) pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Rasio	Panjang gelombang (nm)	Ukuran partikel (nm)	% volume
Ag/alginat	403	3,564	99,4
10 : 1 : 1	413	11,33	99,0
10 : 1 : 2	409,5	9,797	94,5
10 : 2 : 1	411,5	18,36	95,9
10 : 2 : 2	410,5	12,91	95,2
10 : 3 : 1	414	12,32	98,0
10 : 3 : 2	415	8,157	99,0

4.5.2.3 Variasi volume nanokomposit

Karena nanokomposit berperan sebagai penstabil emulsi, maka jumlah nanokomposit sangat berkaitan dengan efektivitas pembentukan emulsi. Semakin tinggi konsentrasi nanokomposit yang digunakan, semakin tinggi pula kemampuan emulsifikasi. Seperti halnya pada pengujian konsentrasi nanokomposit Au/alginat/ MUA/dodekanatiol yang juga berada dalam fasa cair,

pada percobaan ini konsentrasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol juga dinyatakan sebagai volume.



Gambar 4.97 Emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada rasio Ag : MUA : tiol sebesar 10:2:1 (A) dan 10:2:2 (B), dari kiri ke kanan volume nanokomposit sebesar 5, 10, 15, 20 mL. C. Kurva hubungan antara turbiditas (Δ, \bullet) dan kemampuan emulsifikasi (\blacksquare, \diamond) dengan kenaikan volume nanokomposit pada rasio 10:2:1 (Δ, \blacksquare), rasio 10:2:2 (\bullet, \diamond). Pada rasio 10:2:2, volume 20 mL, nilai turbiditas = H1 (melebihi batas deteksi alat)

Berdasarkan pertimbangan bahwa rasio MUA : dodekanatiol yang relatif besar mengakibatkan hidrofilitas yang relatif tinggi (dilihat dari kelarutannya dalam fasa air yang cukup besar), dan pertimbangan efektivitas interaksi dalam sistem nanopartikel termodifikasi (yang dapat dilihat dari besarnya pergeseran panjang gelombang puncak SPR), maka pengujian volume nanokomposit dilakukan pada dua jenis rasio yaitu 10 : 2 : 1 dan 10 : 2 : 2. Dengan mengatur rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol supaya konstan, volume nanokomposit divariasikan sehingga didapatkan besarnya kenaikan kemampuan emulsifikasi sebagai fungsi volume. Gambar 4.97 A dan B memperlihatkan kenampakan visual terjadinya kenaikan kekeruhan dengan meningkatnya volume nanokomposit.

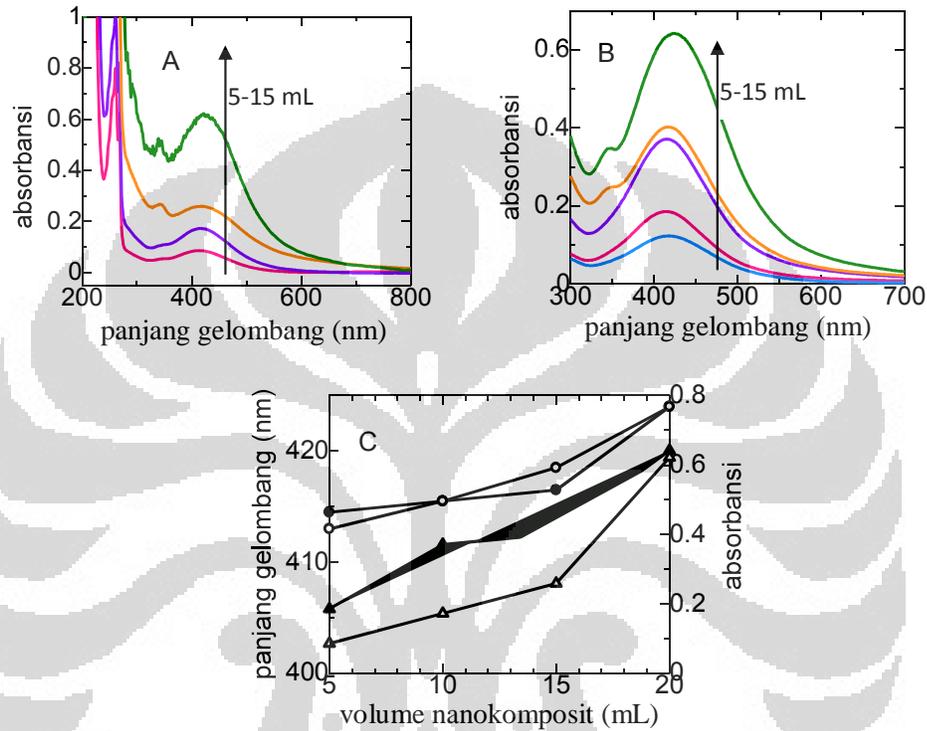
Gambar 4.97 C memperlihatkan bahwa kenaikan turbiditas pada rasio 10:2:2 lebih besar dibandingkan pada rasio 10:2:1. Pada rasio 10:2:2 untuk

volume nanokomposit sebesar 20 mL, turbiditas sangat tinggi sehingga tidak terbaca oleh alat. Dilihat dari segi kemampuan emulsifikasi, rasio 10:2:2 juga menghasilkan kemampuan emulsifikasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan rasio 10:2:1. Data ini juga sekaligus melengkapi data sebelumnya tentang karakteristik nanokomposit pada beberapa variasi rasio. Berdasarkan hasil percobaan tersebut, untuk fasa minyak (fasa organik) berupa kloroform, rasio 10:2:2 lebih optimum dibandingkan dengan rasio 10:2:1. Pengujian kinerja pada berbagai rasio akan dipelajari lebih lanjut pada sub-bab berikutnya.

Spektra SPR untuk nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi volume menunjukkan bahwa tidak hanya absorbansi yang meningkat dengan meningkatnya volume nanokomposit, namun panjang gelombang juga mengalami pergeseran ke arah nilai yang lebih besar (Gambar 4.98). Hal ini menunjukkan kenaikan volume tidak hanya berpengaruh terhadap kuantitas nanokomposit dalam sistem emulsi namun juga mempengaruhi interaksi yang terjadi dalam sistem emulsi tersebut dan densitas nanokomposit pada permukaan tetesan minyak. Pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang lebih besar menunjukkan makin rapatnya penataan nanokomposit tersebut pada permukaan tetesan minyak (Larson-Smith dan Pozzo, 2012). Dengan demikian penataan yang lebih rapat tersebut menguntungkan karena dapat meningkatkan kemampuan emulsifikasi. Hal ini sesuai dengan data kemampuan emulsifikasi yang telah diperoleh sebelumnya.

Jika dilihat dari ukuran partikel, semakin banyak volume nanokomposit maka ukuran partikel cenderung meningkat pada pH 8 (Gambar 4.99). Ukuran partikel yang terbaca tersebut dapat dimungkinkan merupakan ukuran droplet emulsi yang melibatkan tetesan minyak yang terselimuti oleh nanokomposit. Meningkatnya ukuran partikel yang terbaca oleh PSA dapat disebabkan oleh meningkatnya lapisan nanokomposit pada permukaan tetesan minyak. Di sisi lain terdapat juga kemungkinan terbentuknya kluster nanokomposit sebagaimana terlihat dari Gambar 4.98 A dan B yang memperlihatkan puncak pada 340 nm. Pada volume nanokomposit yang semakin besar, puncak tersebut semakin terlihat jelas. Dell'Erba *et.al.* (2010) dan Amoli *et.al.* (2012) pernah melaporkan adanya puncak yang mirip namun pada daerah 342 nm dalam spektrum nanokomposit

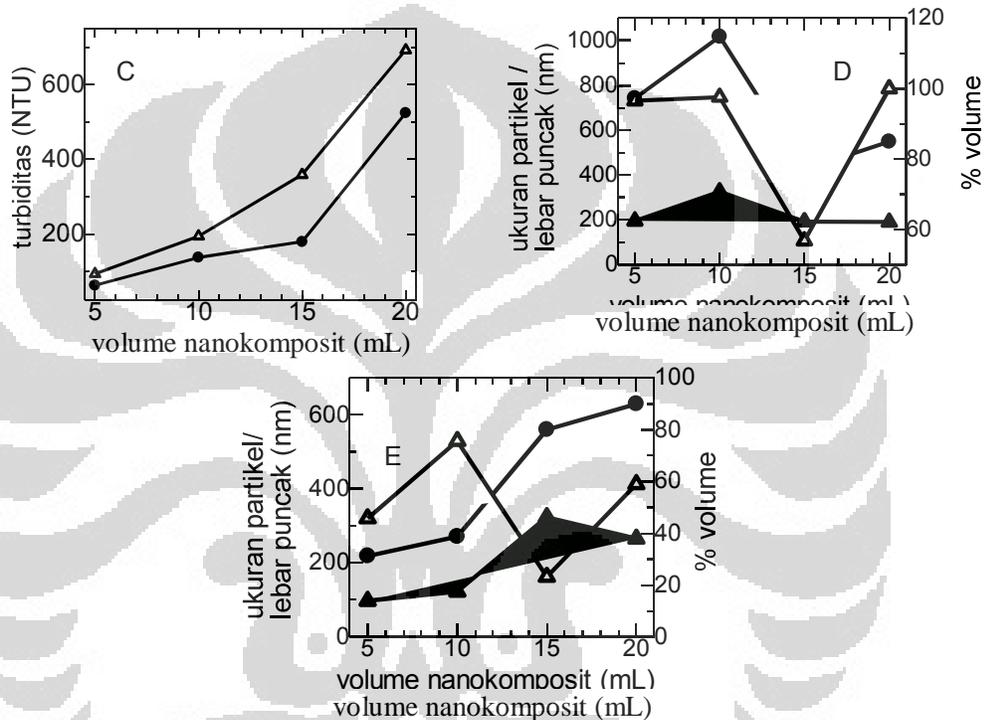
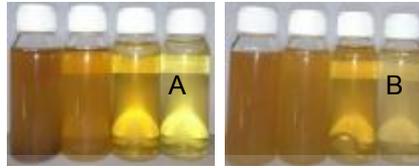
Ag/MUA. Menurut penelitian yang dilakukan, puncak baru tersebut menunjukkan adanya kluster perak dalam sistem. Penelitian lain yang dilakukan oleh Tang *et.al.* (2011) menjelaskan bahwa puncak pada 348 nm yang terdapat dalam spektrum nanokomposit Ag-dodekanatiol merupakan kompleks $[Ag_m(SC_{12}H_{25})_n]$.



Gambar 4.98 Spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada berbagai variasi volume nanokomposit, pada rasio Ag : MUA : dodekanatiol sebesar 10:2:1 (A) dan 10:2:2 (B). C. Kurva hubungan antara panjang gelombang dan absorbansi dengan volume nanokomposit untuk rasio 10:2:1 (panjang gelombang ●, absorbansi ▲) dan rasio 10:2:2 (panjang gelombang ○, absorbansi △)

Karena ukuran nanokomposit berpengaruh terhadap stabilitas emulsi, dapat dikatakan bahwa kestabilan sistem emulsi yang makin meningkat dengan meningkatnya volume nanokomposit dalam eksperimen ini merupakan akibat dari semakin banyak dan rapatnya nanokomposit yang melapisi permukaan tetesan minyak. Kestabilan sistem emulsi tersebut akan dijelaskan lebih detail pada subbab selanjutnya. Dengan demikian meskipun terbentuk kluster perak maupun

kompleks perak-tiol, peningkatan ukuran yang disebabkan oleh penataan nanokomposit yang rapat di sekeliling tetesan emulsi lebih dominan.



Gambar 4.99 Rasio Ag : MUA : tiol 10 : 2 : 2 pH 8 (A) dan pH 12 (B), dari kiri ke kanan volume nanokomposit sebesar 20, 15, 10, 5 mL. C. Kurva hubungan turbiditas dengan kenaikan volume nanokomposit (● untuk pH 8, Δ untuk pH 12). Kurva hubungan antara ukuran partikel (●), lebar puncak (▲), dan % volume (Δ) dengan volume nanokomposit, pada pH 12 (D) dan pH 8 (E)

Pada pH 12, pola yang didapatkan sedikit berbeda. Ukuran partikel pada volume nanokomposit sebesar 5 dan 10 mL relatif lebih besar dibandingkan dengan pada volume nanokomposit yang lebih besar, namun pada volume 20 mL distribusi ukuran partikel cukup sempit (ditunjukkan oleh % volume adalah sebesar 100%, dan lebar puncak kurva ukuran partikel yang sempit). Hal ini

menunjukkan bahwa pembentukan droplet emulsi yang homogen dimungkinkan terjadi pada pH yang lebih tinggi.

Secara visual (Gambar 4.97 A dan B) maupun pengujian turbidimetri (Gambar 4.97 C) emulsi yang dihasilkan memperlihatkan kekeruhan yang berbeda untuk kedua jenis pH, dan dilihat dari kemampuan emulsifikasi terlihat sedikit perbedaan pada kedua pH tersebut. Hal ini diperlihatkan oleh data pengujian ukuran partikel (Gambar 4.97 E) yang menunjukkan bahwa pada pH 8, dengan volume nanokomposit sebanyak 5 mL, ukuran partikel yang diperoleh relatif kecil, menandakan bahwa nanokomposit sebagian terpisah dari fasa minyak, dan tidak dapat berperan sebagai penstabil emulsi minyak dalam air. Pada pH 12, meskipun volume nanokomposit hanya 5 mL, namun ukuran partikel yang terbaca menunjukkan adanya droplet emulsi, meskipun dengan ukuran yang tidak homogen. Pengaruh pH secara lebih detail akan dibahas dalam sub-bab yang berikutnya.

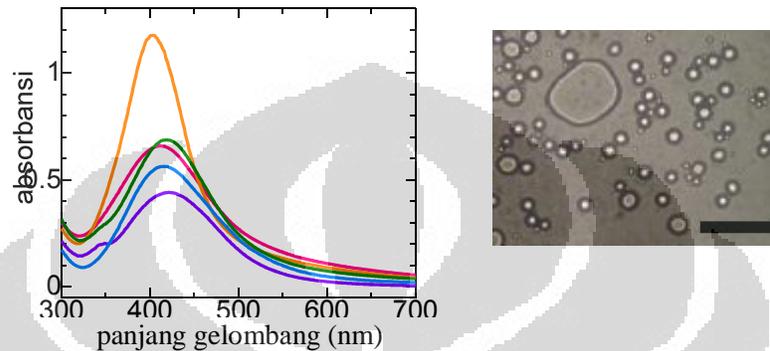
4.5.2.4 Kemampuan emulsifikasi terhadap beberapa jenis minyak

Karakteristik hidrofilisitas/hidrofobisitas nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol diharapkan sesuai untuk dapat diaplikasikan terhadap berbagai sistem emulsi minyak dalam air (O/W). Pada percobaan ini minyak (fasa organik) yang diuji adalah kloroform, solar, dan minyak zaitun, dengan pertimbangan yang telah dijelaskan pada sub-bab yang membahas tentang kemampuan emulsifikasi Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai fasa minyak.

Karena ketiga fasa organik yang digunakan dalam percobaan ini memiliki struktur yang berbeda, sehingga sifat fisika dan kimianya berbeda juga, maka untuk membandingkan kemampuan emulsifikasi pada berbagai jenis minyak (fasa organik) tersebut, harus dilakukan pada kondisi optimum untuk masing-masing minyak (fasa organik) tersebut.

Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam berbagai sistem emulsi diperlihatkan dalam Gambar 4.100 pergeseran spektra terlihat jelas untuk semua jenis emulsi, dengan nilai pergeseran yang berbeda bergantung pada jenis minyak dan efektivitas interaksi yang terjadi antara minyak (fasa organik) dengan nanokomposit. Hasil pengujian secara mikroskopi optis terhadap salah

satu jenis minyak menunjukkan adanya droplet emulsi yang tersebar cukup merata, dengan lapisan nanokomposit yang mengelilingi permukaan droplet tersebut. Pada kondisi eksperimen tersebut masih terlihat droplet yang berukuran sangat besar, yang terjadi akibat adanya *coalescence*.



Gambar 4.100 A. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat (orange), Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol (merah) dalam sistem emulsi O/W pada berbagai jenis minyak (fasa organik), yaitu kloroform (ungu), solar (hijau), dan minyak zaitun (biru). B. Foto mikroskopi optis untuk emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (*scale bar* = 20 μm)

4.5.2.5 Variasi rasio konsentrasi nanopartikel : pemodifikasi

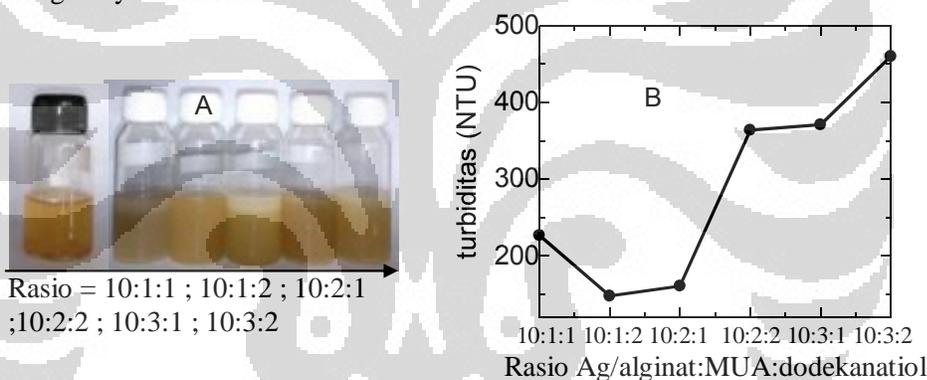
Karakter hidrofobisitas nanokomposit sangat dipengaruhi oleh rasio konsentrasi nanopartikel : pemodifikasi, sehingga variabel rasio tersebut harus diuji terlebih dahulu untuk menentukan rasio optimum, yaitu yang menghasilkan kemampuan emulsifikasi paling efektif. Karena dalam percobaan ini digunakan beberapa jenis minyak (fasa organik) yang memiliki karakteristik berbeda, maka rasio optimum nanokomposit yang sesuai untuk aplikasi terhadap ketiga minyak tersebut juga dapat dimungkinkan berbeda.

1. Variasi rasio untuk sistem emulsi O/W (O = kloroform)

Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air dipengaruhi oleh rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. Sesuai dengan hasil spektrofotometri maupun uji kestabilan pada variasi rasio sebelumnya (sub-bab 4.5.2.2), maka beberapa rasio yang potensial untuk digunakan adalah 10:1:1, 10:1:2, 10:2:1, 10:2:2, 10:3:1, dan

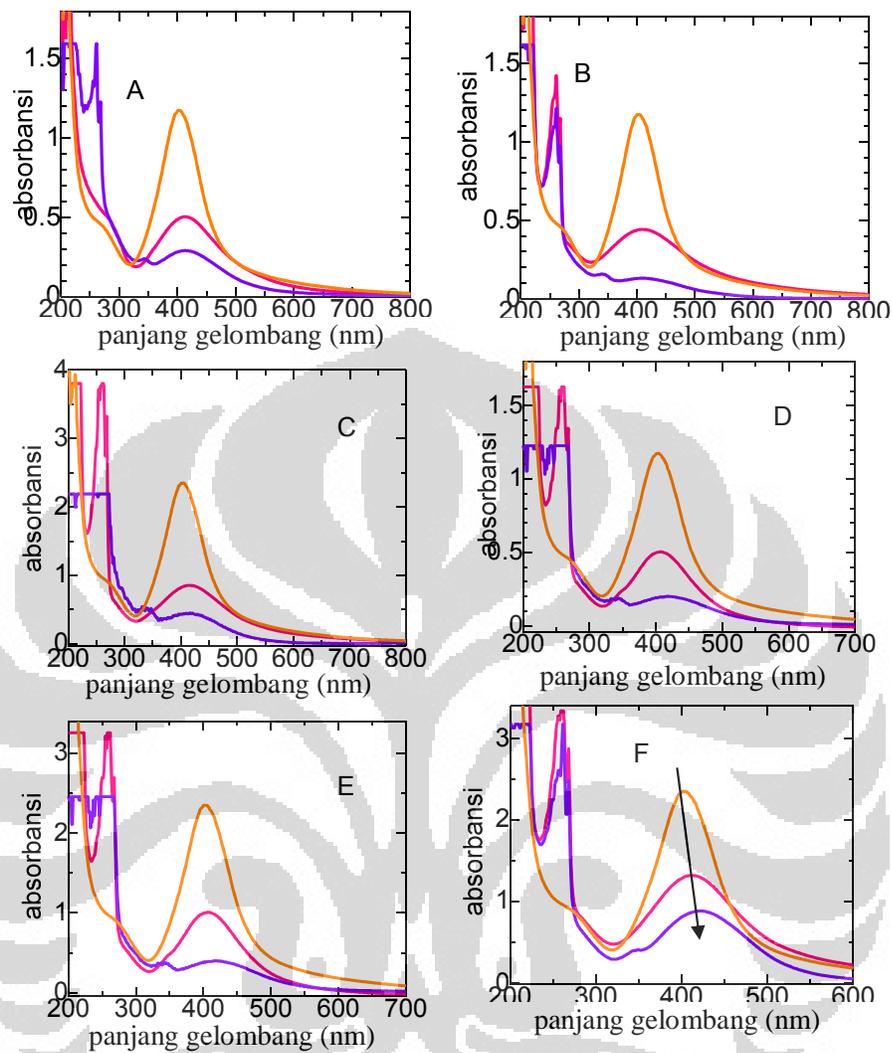
10:3:2. Dengan demikian hanya keenam rasio tersebut yang diuji untuk menentukan rasio yang paling sesuai, yaitu yang menghasilkan nanokomposit dengan kemampuan emulsifikasi maupun kestabilan yang tinggi.

Setelah diaplikasikan ke dalam sistem emulsi, koloid nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol yang awalnya relatif jernih, berubah menjadi keruh setelah ditambahkan dengan minyak (fasa organik) (Gambar 4.101 A). Tingkat kekeruhan tersebut tidak sama untuk berbagai rasio yang diuji. Karena tingkat kekeruhan/turbiditas berkaitan dengan pembentukan emulsi maka pengujian turbidimetri dilakukan untuk menentukan efektivitas pembentukan emulsi pada berbagai rasio. Gambar 4.101 B memperlihatkan bahwa dengan meningkatnya volume senyawa tiol pemodifikasi (yang diperlihatkan oleh meningkatnya rasio volume MUA/dodekanatiol terhadap Ag/alginat) terjadi kecenderungan meningkatnya turbiditas.



Gambar 4.101 A. Sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh Ag/alginat/ MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Turbiditas sistem emulsi pada Gambar A

Hal ini dapat disebabkan oleh semakin banyaknya jumlah nanopartikel Ag/alginat yang termodifikasi sehingga hidrofobitasnya semakin meningkat. Meningkatnya hidrofobitas hingga kadar tertentu dapat meningkatkan kemampuan emulsifikasi. Dengan demikian dapat diduga bahwa meningkatnya volume senyawa tiol dapat meningkatkan kemampuan emulsifikasi hingga nilai tertentu. Namun dugaan tersebut harus diuji dengan melakukan karakterisasi secara spektrofotometri maupun dengan pengujian ukuran partikel.



Gambar 4.102 Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio : 10:1:1 (A), 10:1:2 (B), 10:3:1 (C), 10:3:2 (D), 10:2:2 (E), dan 10:2:1 (F). Dari atas ke bawah, Ag/alginat sebelum dimodifikasi, setelah dimodifikasi, dan setelah diaplikasikan dalam sistem emulsi

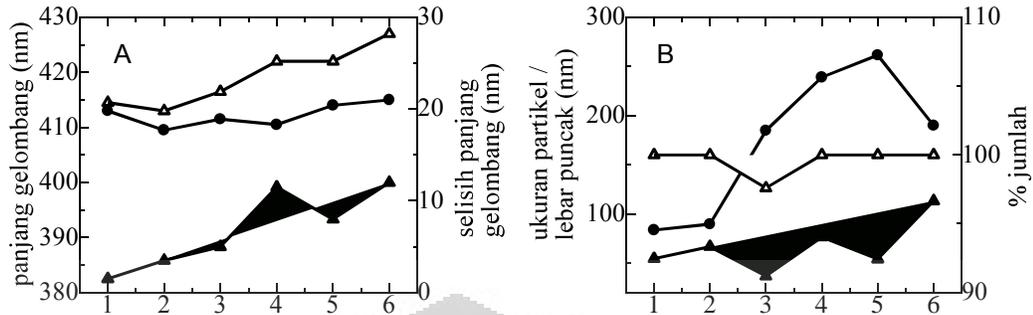
Karena pada volume fasa minyak yang cukup besar emulsi yang terbentuk memiliki kekeruhan tinggi, sehingga pengujian secara spektrofotometri hanya dapat dilakukan pada volume fasa minyak yang rendah. Hasil pengujian spektrofotometri UV-Vis menunjukkan bahwa pergeseran panjang gelombang puncak SPR dapat terjadi setelah nanokomposit membentuk sistem emulsi minyak

dalam air, bergantung pada rasio yang digunakan. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.102 A-F.

Pergeseran panjang gelombang tersebut kemudian diplotkan ke dalam kurva sebagai fungsi dari rasio, dan hasilnya diperlihatkan oleh Gambar 4.103 A. Selain rasio 10 : 1 : 1, semua rasio memperlihatkan adanya pergeseran panjang gelombang yang signifikan. Pergeseran panjang gelombang tersebut dapat disebabkan oleh dua hal, yang pertama, antar nanokomposit cenderung berinteraksi dan membentuk agregat, sehingga ukuran partikel meningkat secara signifikan, sedangkan yang kedua, nanokomposit menata diri membentuk penataan rapat di sekeliling permukaan tetesan minyak (fasa organik). Berdasarkan hal tersebut, maka diperlukan pengujian ukuran partikel untuk menentukan kemungkinan pertama atau kedua yang terjadi dalam sistem yang dipelajari.

Pengujian menggunakan PSA dapat menghasilkan ukuran partikel yang lebih representatif dibandingkan dengan TEM, namun ukuran partikel yang diperoleh tidak dapat menjelaskan bahwa ukuran tersebut merupakan ukuran nanokomposit atau ukuran tetesan minyak yang terselimuti oleh nanokomposit. Hasil pengujian dengan TEM memperkuat fakta bahwa ukuran nanokomposit cukup kecil dibandingkan dengan tetesan minyak dan tidak terbentuk agregat dalam jumlah yang signifikan.

Berdasarkan Gambar 4.101 A terlihat bahwa dengan meningkatnya volume senyawa tiol pemodifikasi, pergeseran panjang gelombang tersebut semakin besar. Hasil pengujian ukuran partikel dengan PSA memperlihatkan ukuran partikel yang semakin besar dengan meningkatnya volume senyawa tiol sampai nilai tertentu (Gambar 4.101 B). Jika ukuran partikel yang terukur oleh PSA tersebut merupakan ukuran tetesan emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit, dan bukan ukuran agregat antar nanokomposit, maka pergeseran panjang gelombang yang semakin besar cenderung diakibatkan oleh interaksi antar nanokomposit dan minyak (fasa organik). Jika dikaitkan dengan kemampuan emulsifikasi, maka meningkatnya volume senyawa tiol hingga nilai tertentu dapat meningkatkan kemampuan emulsifikasi (Tabel 4.19). Hal ini sesuai dengan data turbiditas yang telah dibahas sebelumnya.



Gambar 4.103 A. Spektre SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol (1-6 berturut-turut menyatakan rasio 10:1:1; 10:1:2; 10:2:1; 10:2:2; 10:3:1; 10:3:2)

Ukuran dan distribusi partikel (Gambar 4.103 B) sistem emulsi juga dipengaruhi oleh rasio. Kecenderungan yang terjadi yaitu volume senyawa tiol pemodifikasi yang makin besar menyebabkan ukuran partikel yang makin besar, sehingga pada rasio 10 : 1 : 1 dan 10 : 1 : 2, ukuran partikel relatif lebih kecil dibandingkan dengan pada rasio yang lain. Hal ini juga bersesuaian dengan hasil dari pengujian turbidimetri yang menunjukkan turbiditas yang relatif lebih rendah pada rasio tersebut. Berdasarkan hal tersebut, dapat diasumsikan bahwa pada volume senyawa pemodifikasi yang kecil, emulsifikasi belum berjalan dengan efektif. Pembuktian untuk hal ini dapat dilihat dari distribusi ukuran partikel dilihat dari % volume (Lampiran 29) yang memperlihatkan adanya partikel berukuran kecil (yaitu nanokomposit) pada rasio 10 : 1 : 1. Hal ini menunjukkan bahwa sebagian nanokomposit tersebut belum tertata secara rapat dalam permukaan tetesan minyak, dan masih berada dalam keadaan terpisah, sehingga terukur oleh PSA sebagai partikel berukuran kecil.

Kemampuan emulsifikasi dapat dilihat dari volume minyak yang terikat dalam sistem nanokomposit membentuk emulsi yang stabil. Dilihat dari segi kemampuan emulsifikasi, di antara nanokomposit pada beberapa variasi rasio tersebut, terlihat bahwa rasio tidak terlalu berpengaruh terhadap jumlah minyak yang dapat terikat dalam sistem emulsi (Tabel 4.16). Hal ini disebabkan oleh volume nanokomposit yang cukup kecil sehingga perbedaan antara beberapa rasio

tersebut tidak signifikan. Namun pada volume yang kecil tersebut, perbedaan dalam hal stabilitas cukup signifikan, sehingga pertimbangan untuk menentukan rasio yang optimum dapat dilihat dari segi stabilitas. Stabilitas sebagai fungsi rasio akan dibahas lebih lanjut dalam sub-bab berikutnya tentang kestabilan sistem emulsi.

Tabel 4.19 Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi O/W (O = kloroform) pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol (volume Ag/alginat = 10 mL)

Rasio	Volume minyak yang terikat dalam emulsi (mL)
10:1:1	0,50
10:1:2	0,50
10:2:1	0,30
10:2:2	0,50
10:3:1	0,30
10:3:2	0,50

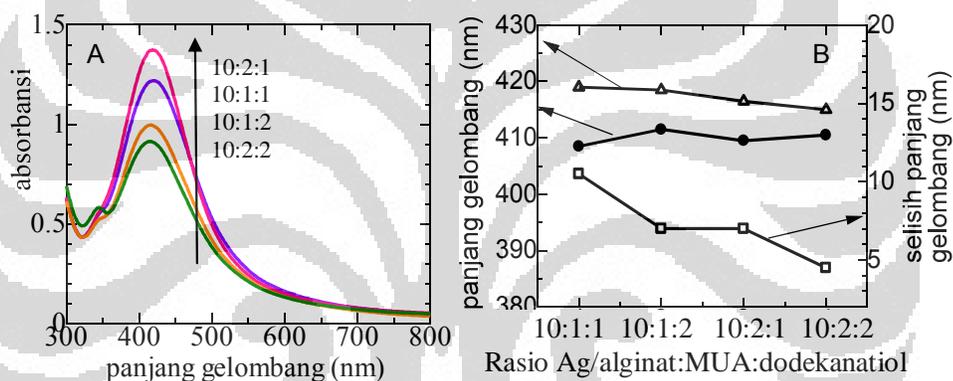
2. Variasi rasio untuk sistem emulsi O/W (O = solar)

Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air diuji pada beberapa variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, dan kenampakan emulsi tersebut diperlihatkan oleh Gambar 4.104. Dalam Gambar 4.104 terlihat secara visual bahwa perubahan warna yang paling signifikan terjadi pada rasio 10 : 1 : 1. Pada rasio tersebut warna koloid yang awalnya kuning kecoklatan berubah menjadi agak keabu-abuan. Pada rasio yang lain, warna coklat kekuningan khas nanokomposit berbasis Ag masih terlihat jelas.



Gambar 4.104 Sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, yaitu 10:1:1, 10:1:2, 10:2:1, 10:2:2 (dari kiri ke kanan)

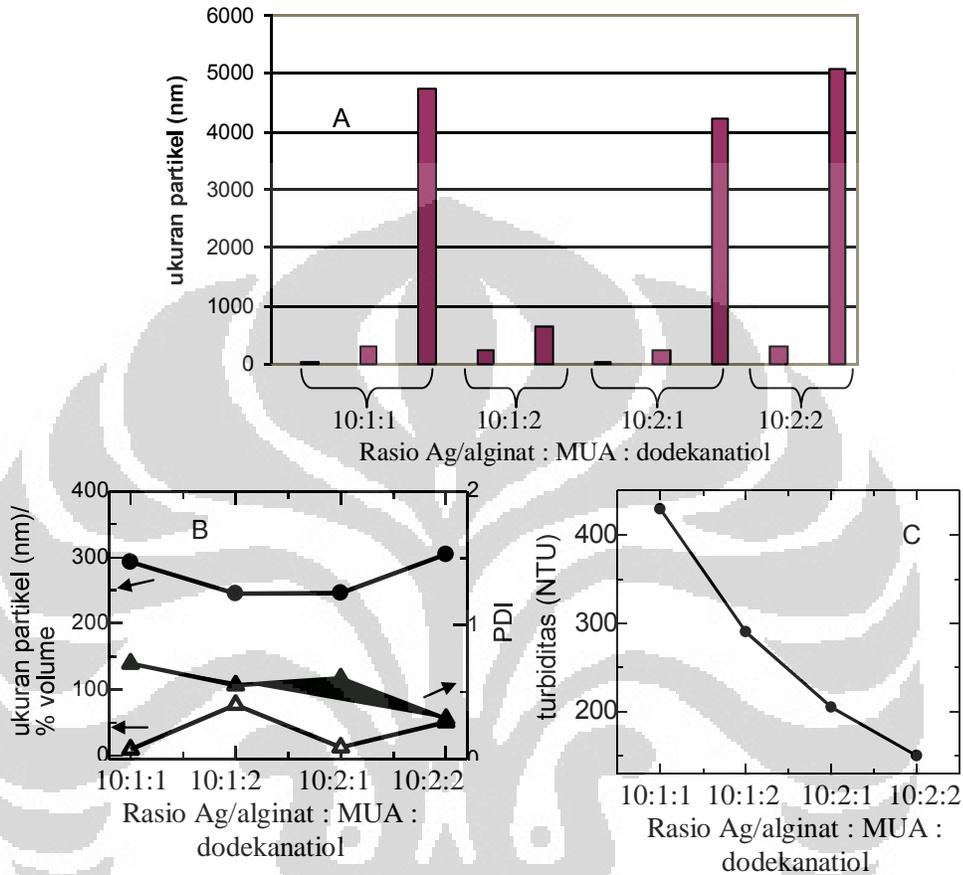
Hasil pengujian secara spektrofotometri terhadap emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada beberapa rasio diperlihatkan oleh Gambar 4.105 A dan B. Jika dibandingkan dengan spektra SPR sebelum ditambahkan minyak, maka terlihat jelas bahwa terjadi pergeseran yang nilainya bergantung pada rasio yang digunakan (Gambar 4.105 C). Kurva pada Gambar 4.105 C memperlihatkan bahwa pergeseran panjang gelombang yang paling besar terjadi pada rasio 10:1:1, dan berturut-turut diikuti oleh rasio 10:2:1, 10:1:2, dan 10:2:2. Sebagaimana pada emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit, pergeseran panjang gelombang tersebut dapat diartikan sebagai kenaikan ukuran partikel membentuk agregat atau penataan yang rapat di sekeliling tetesan minyak.



Gambar 4.105 A. Spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air, pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Panjang gelombang puncak SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol sebelum (●) dan sesudah (Δ) ditambahkan minyak, serta selisih antara kedua nilai tersebut (□) pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Karena tidak dilakukan pengujian dengan TEM, maka data pergeseran panjang gelombang tersebut tidak dapat langsung diinterpretasikan sebagai kemungkinan pertama atau kedua. Namun hal ini dapat dikonfirmasi dari data pendukung yang lain yaitu data turbiditas dan ukuran partikel. Turbiditas antara lain berkaitan dengan efektivitas pembentukan emulsi, dan efektivitas tersebut dipengaruhi oleh penataan partikel nanokomposit secara rapat pada permukaan tetesan minyak. Semakin rapat penataan nanokomposit tersebut maka semakin

efektif pembentukan emulsi yang terjadi, dan hal ini antara lain terlihat dalam bentuk nilai turbiditas yang semakin tinggi.



Gambar 4.106 A. Histogram beberapa jenis ukuran partikel pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Hubungan antara ukuran partikel (●), % volume (Δ) dan indeks polidispersitas (▲) dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. C. Turbiditas sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai variasi rasio

Di sisi lain, hasil pengujian ukuran partikel menunjukkan bahwa pada rasio 10:1:1 dan 10:2:1 ukuran partikel tidak homogen, dan sebagian besar partikel masih memiliki ukuran yang kecil, yang menunjukkan nanokomposit yang terpisah dari sistem emulsi (Gambar 4.106 A). Pada rasio 10:1:2 dan 10:2:2, meskipun homogenitas ukuran juga rendah (nilai indeks polidispersitas 0,30 – 0,50) (Gambar 4.106 B), namun sebagian besar memiliki ukuran yang termasuk dalam rentang ukuran tetesan emulsi, dan tidak ditemukan ukuran nanokomposit

yang kecil (< 100 nm). Hal ini mengindikasikan bahwa pada rasio yang melibatkan kuantitas dodekanatiol yang lebih besar pembentukan emulsi lebih efektif.

Hasil pengukuran turbiditas yang diperlihatkan dalam Gambar 4.106 C memperlihatkan bahwa turbiditas paling tinggi dicapai pada rasio 10:1:1. Namun demikian berdasarkan hasil pengujian ukuran partikel yang telah diperoleh sebelumnya, tidak dapat dikatakan bahwa efektivitas pembentukan emulsi paling tinggi dicapai pada rasio tersebut. Turbiditas yang tinggi pada rasio tersebut dimungkinkan berasal dari agregat nanokomposit maupun alginat yang terlepas dari permukaan nanopartikel Ag. Dengan melihat data distribusi ukuran partikel (Lampiran 31), dapat diketahui bahwa pada rasio 10:1:1 terdapat agregat dengan ukuran di atas $1 \mu\text{m}$ dalam jumlah yang signifikan. Agregat tersebut juga ditemukan pada rasio 10:2:1 dan 10:2:2. Pada rasio 10:1:2, meskipun nilai turbiditas lebih rendah namun jika dilihat dari ukuran partikel, tidak terdapat agregat dengan ukuran yang sangat besar dan hal ini menunjukkan kemampuan emulsifikasi yang cukup baik pada rasio tersebut.

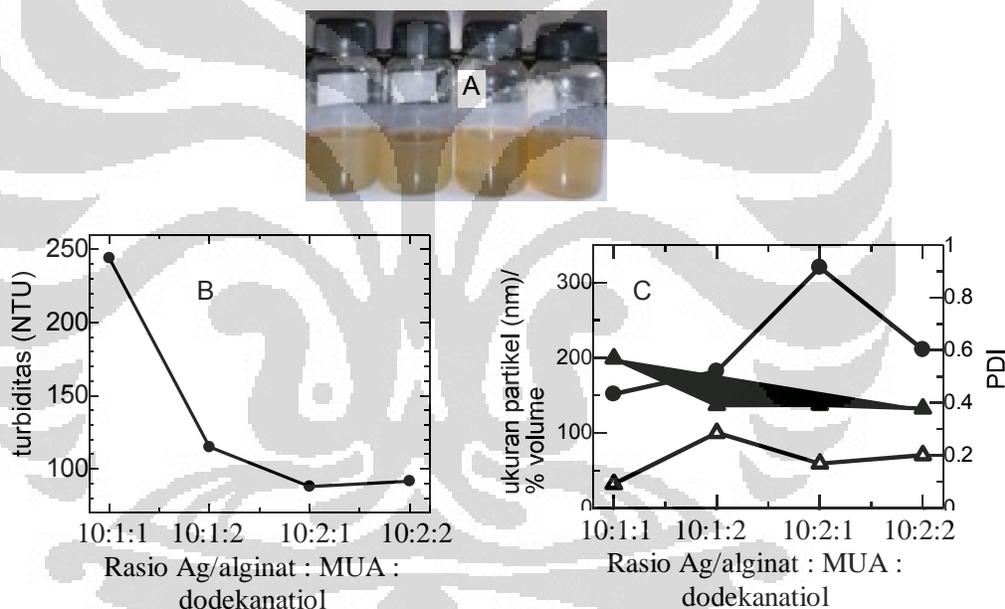
Pembentukan agregat perak atau kompleks perak-tiol juga dimungkinkan dalam kasus ini, khususnya pada rasio 10:2:2. Hal ini dapat dilihat dari spektrum SPR yang menunjukkan adanya puncak kecil pada daerah sekitar 340 nm. Puncak kecil tersebut relatif tidak nampak dalam spektrum SPR pada rasio 10:1:1, mengindikasikan bahwa agregat yang terbentuk pada rasio tersebut lebih dominan berupa alginat yang terlepas dari nanopartikel Ag. Hal ini didukung oleh memudarnya warna coklat khas nanokomposit yang menunjukkan bahwa nanokomposit cenderung terpisah dari sistem emulsi.

Berdasarkan uraian dari berbagai data hasil karakterisasi tersebut, dapat disimpulkan bahwa rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol yang paling efektif dari keempat rasio yang diuji adalah rasio 10:1:2. Namun demikian selain kemampuan emulsifikasi, stabilitas emulsi sebagai fungsi waktu penyimpanan juga harus dijadikan pertimbangan untuk menentukan rasio optimum.

3. Variasi rasio untuk sistem emulsi O/W (O = minyak zaitun)

Seperti halnya emulsi solar dalam air, pengujian rasio untuk sistem emulsi minyak zaitun dalam air juga dilakukan terhadap beberapa rasio yaitu 10:1:1,

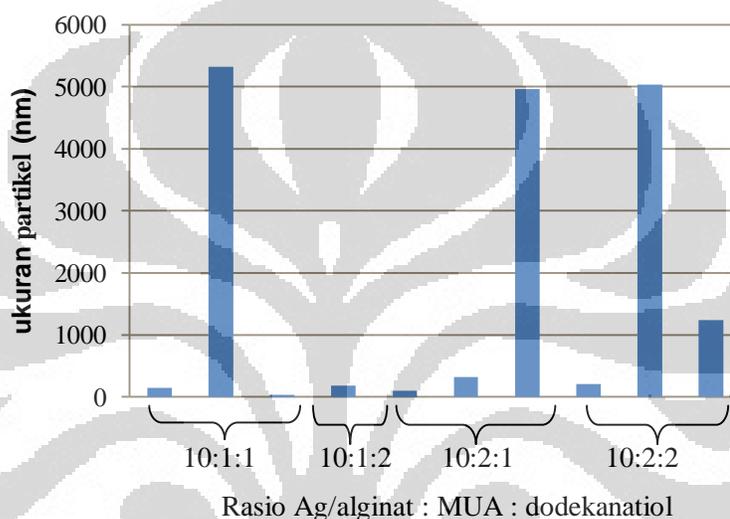
10:1:2, 10:2:1, dan 10:2:2. Kenampakan sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai rasio tersebut diperlihatkan oleh Gambar 4.107 A. Secara visual terlihat bahwa tingkat kekeruhan yang relatif cukup tinggi diperlihatkan oleh rasio 10:1:1 dan 10:1:2. Hasil pengujian turbiditas (Gambar 4.107 B) menunjukkan bahwa tingkat kekeruhan tersebut menurun sesuai urutan berikut : rasio 10:1:1, rasio 10:1:2, rasio 10:2:1 dan rasio 10:2:2. Pada rasio 10:2:1 dan 10:2:2, turbiditas relatif rendah sehingga dapat dikatakan bahwa pembentukan emulsi tidak efektif pada kondisi tersebut. Agregat yang berukuran besar juga terdapat dalam sistem emulsi pada rasio tersebut, khususnya pada rasio 10:2:2. Agregat pada rasio 10:2:1 relatif sedikit, dan lebih dominan ukuran partikel yang berada dalam rentang ukuran droplet emulsi.



Gambar 4.107 A. Sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol, yaitu 10:1:1, 10:1:2, 10:2:1, 10:2:2 (dari kiri ke kanan). B. Turbiditas sistem emulsi pada Gambar A. C. Ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel (dinyatakan dalam % volume dan PDI) menunjukkan perubahan yang signifikan dengan berubahnya

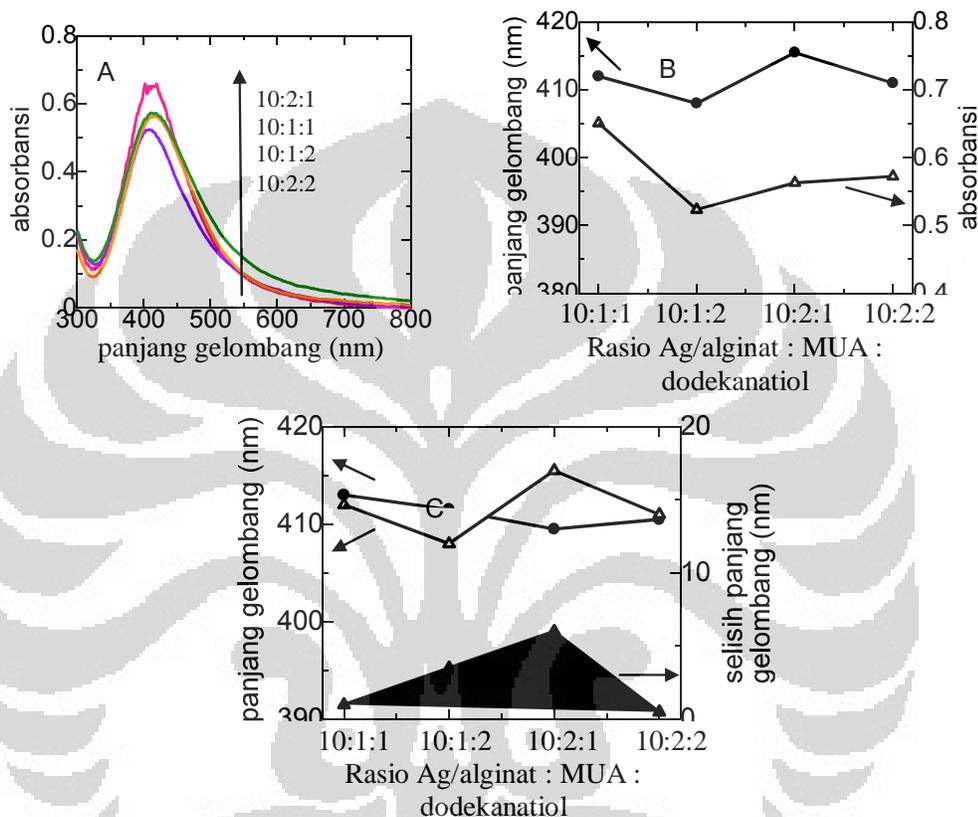
rasio (Gambar 4.107 C). Gambar 4.107 C hanya menunjukkan representasi ukuran partikel yang dominan dan diperkirakan merupakan ukuran tetesan emulsi. Beberapa jenis ukuran partikel yang mungkin terdapat dalam sistem emulsi diperlihatkan secara detail dengan histogram yang ditunjukkan oleh Gambar 4.108. Histogram tersebut memberikan informasi tentang homogenitas ukuran partikel, meskipun tidak dapat menjelaskan distribusi kuantitatif dari setiap ukuran.



Gambar 4.108 Histogram beberapa jenis ukuran partikel pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatriol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air

Sebagaimana telah dibahas dalam sub-bab sebelumnya, penentuan kemampuan emulsifikasi tidak dapat dilakukan hanya dengan melihat data turbiditas. Meskipun pada rasio 10:1:1 turbiditas cukup tinggi, namun jika dilihat dari ukuran partikel, masih terdapat ukuran partikel yang cukup kecil yang menandakan masih adanya nanokomposit bebas yang tidak terikat dalam sistem emulsi. Agregat juga masih terlihat dalam jumlah yang signifikan pada rasio tersebut (Gambar 4.108). Dilihat dari indeks polidispersitas yang tinggi pada rasio tersebut, maka homogenitas ukuran partikel relatif rendah. Dan ukuran partikel sekitar 100 nm yang cukup dominan dalam sistem tersebut mengindikasikan belum terbentuknya sistem emulsi yang terstabilkan oleh nanokomposit secara efektif. Pada rasio 10:1:2, meskipun homogenitas ukuran partikel sangat tinggi

(ditunjukkan oleh adanya hanya satu jenis ukuran partikel), namun ukuran partikel masih relatif rendah, mengindikasikan masih belum tercapainya lapisan nanokomposit yang rapat dan dalam jumlah yang cukup banyak di sekeliling permukaan tetesan minyak.



Gambar 4.109 A. Spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air, pada berbagai variasi rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. B. Hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (Δ) dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol. C. Hubungan antara panjang gelombang awal (●) dan akhir (Δ) serta selisih panjang gelombang (▲) dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Dilihat dari pergeseran panjang gelombang spektra SPR nanokomposit dalam sistem emulsi (Gambar 4.109), terlihat bahwa pergeseran panjang gelombang yang paling besar dicapai pada rasio 10:2:1. Puncak pada daerah sekitar 340 nm yang karakteristik untuk kluster perak atau kompleks perak-tiol tidak terlihat pada semua rasio, mengindikasikan bahwa agregat yang terbentuk

dimungkinkan berupa molekul alginat yang saling terikat oleh ikatan hidrogen. Hal ini dimungkinkan karena pada eksperimen, kondisi pH yang digunakan adalah pH 4, sehingga gugus-gugus karboksilat cenderung mengalami protonasi dan pembentukan ikatan hidrogen relatif lebih mudah terjadi.

4.5.2.6 Variasi pH

pH dapat mempengaruhi interaksi yang terjadi dalam sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol karena densitas muatan dapat berubah dengan berubahnya pH. Akibatnya tolakan maupun tarikan elektrostatik dapat mengalami perubahan dan interaksi antar nanokomposit dapat menjadi lebih atau kurang dominan dibandingkan dengan interaksi antar nanopartikel sebagai penstabil dengan tetesan minyak yang distabilkan. Untuk nanokomposit yang mengandung gugus karboksilat, pada pH tinggi karakteristik hidrofilitas meningkat karena nanokomposit cenderung bermuatan negatif. Pada nilai pH tertentu didapatkan sifat amfifilitas yang sesuai untuk stabilisasi emulsi. Namun pH yang terlalu tinggi mengakibatkan berkurangnya tolakan elektrostatik antar nanokomposit sehingga kestabilan emulsi menurun. Dengan demikian pengaturan pH merupakan hal yang sangat krusial karena menentukan kestabilan emulsi. Hal ini sesuai dengan literatur yang menjelaskan bahwa pH dapat mengontrol sifat amfifilitas nanopartikel, yang merupakan sifat yang berperan dalam penstabilan emulsi (Li *et.al.*, 2011).

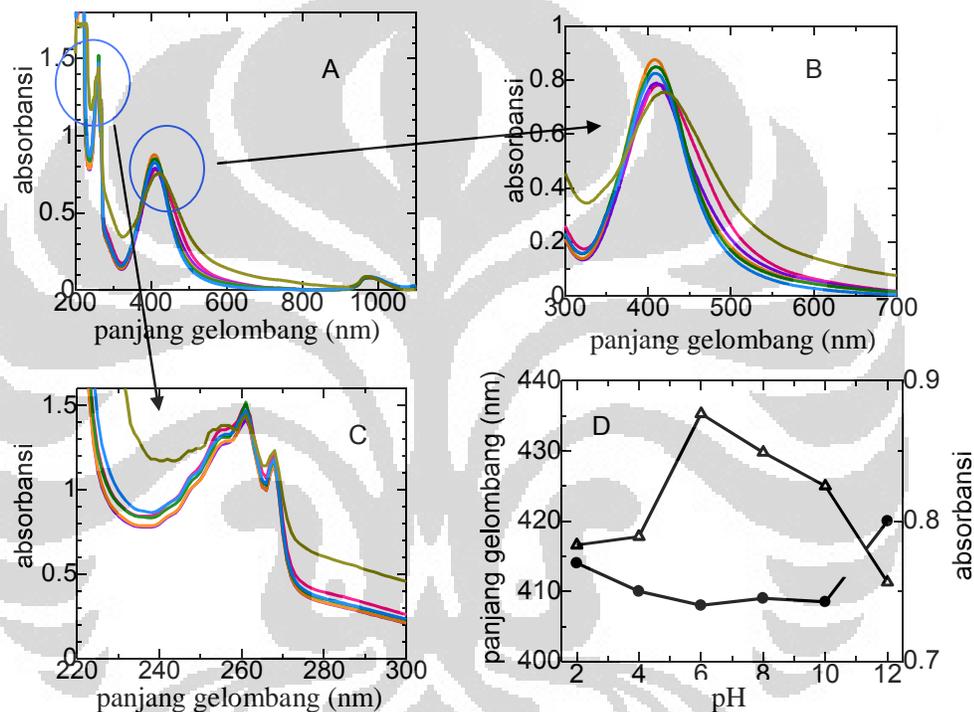


Gambar 4.110 Nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (sebelum diaplikasikan ke dalam sistem emulsi) pada berbagai variasi pH : 2, 4, 6, 8, 10, 12 (dari kiri ke kanan)

Sebelum diaplikasikan ke dalam sistem emulsi, terlebih dahulu nanokomposit diatur pH-nya dan dikarakterisasi secara spektrofotometri. Kenampakan visual nanokomposit setelah pH diatur dapat dilihat pada Gambar 4.110. Terlihat jelas dari Gambar 4.110 bahwa pada pH 2 dan 12 warna koloid

relatif lebih coklat dibandingkan pada pH 4 hingga 10. Pada pH 12, kenampakan koloid terlihat sedikit lebih keruh dibandingkan dengan pH yang lebih kecil.

Hasil pengujian spektrofotometri yang diperlihatkan dalam Gambar 4.111 menunjukkan bahwa pH tidak berpengaruh terhadap panjang gelombang puncak-puncak pada daerah UV (261 dan 268 nm), namun berpengaruh secara signifikan terhadap puncak SPR nanokomposit. Hal ini dapat dilihat lebih jelas dalam Tabel 4.20 dan Gambar 4.111 A dan B.



Gambar 4.111 A-D. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi pH (sebelum diaplikasikan ke dalam sistem emulsi), pada rentang panjang gelombang yang berbeda. E. Kurva hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (Δ) dengan pH

Gambar 4.111 B memperlihatkan bahwa pada pH 2, pergeseran panjang gelombang puncak SPR relatif besar, yaitu dari 403 nm (untuk Ag/alginat tanpa modifikasi) menjadi 414 nm untuk Ag/alginat/MUA/dodekanatiol. Pergeseran menjadi semakin berkurang dengan meningkatnya pH, namun pada pH 12, pergeseran tersebut kembali besar. Hal ini dapat dilihat dengan jelas pada Gambar 4.111 D. Pergeseran pH ke arah nilai yang lebih besar tersebut menunjukkan

kemungkinan terbentuknya agregat nanopartikel yang berukuran besar. Penurunan absorbansi yang signifikan pada pH 12 menguatkan kemungkinan tersebut. Puncak yang melebar pada pH 12 mengindikasikan heterogenitas ukuran partikel.

Puncak pada daerah inframerah dekat untuk pH 12 juga mengalami pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih kecil (*blue shift*) dibandingkan dengan pH yang lebih kecil. Hal ini menguatkan asumsi bahwa nanokomposit pada pH 12 memiliki karakteristik yang berbeda dibandingkan dengan pada pH yang lebih rendah.

Tabel 4.20 Panjang gelombang dan absorbansi puncak-puncak di daerah UV, pada berbagai pH

pH	Panjang gelombang Puncak 1	Absorbansi Puncak 1	Panjang gelombang Puncak 2	Absorbansi Puncak 2
2	261	3,012	268	2,424
4	261	2,835	268	2,288
6	261	2,892	268	2,296
8	261	3,038	268	2,362
10	261	2,941	268	2,365
12	261	2,886	268	2,464

Pada pH 2, gugus karboksilat cenderung terprotonasi dan nanokomposit tidak mengandung muatan negatif. Karena gugus karboksilat tidak berada sebagai anion -COO^- namun sebagai -COOH , maka ikatan hidrogen antar gugus -COOH dalam nanokomposit berbasis Ag/alginat semakin berlimpah, sehingga memungkinkan jarak antar partikel yang semakin dekat, dan pada akhirnya menyebabkan terbentuknya agregat. Jika diaplikasikan ke dalam sistem emulsi hal ini mengakibatkan sulitnya tetesan minyak untuk masuk ke dalam celah antar nanokomposit sehingga tetesan minyak akan cenderung terpisah dan emulsi yang stabil tidak akan terbentuk.

Pada pH yang lebih tinggi jumlah ikatan hidrogen berkurang, dan pembentukan agregat makin kurang intensif karena adanya tolakan elektrostatis. Hal ini menguntungkan jika tetesan minyak distabilkan oleh nanokomposit pada

kondisi tersebut, karena kecenderungan agregasi yang rendah memudahkan penataan nanokomposit secara lebih rapat pada permukaan tetesan minyak. Pada pH 12, akibat berlimpahnya muatan negatif pada permukaan nanokomposit, kecenderungan untuk saling tolak-menolak antar nanokomposit menjadi besar, namun pH yang terlalu tinggi mengakibatkan meningkatnya kekuatan ionik dalam koloid sehingga koloid cenderung tidak stabil. Di sisi lain, karena pengaturan pH menggunakan NaOH, sedangkan dalam nanokomposit dapat dimungkinkan terkandung sejumlah kecil Ag^+ (akibat Ag^0 yang teroksidasi setelah lepasnya alginat pada reaksi pertukaran ligan antara gugus $-\text{SH}$ dalam senyawa tiol dan gugus karboksilat dalam alginat) maka solid AgOH (dan Ag_2O) dapat terbentuk. Karena jumlahnya yang sangat kecil, maka solid tersebut tidak membentuk lapisan padatan yang jelas, dan hanya memperlihatkan kekeruhan.

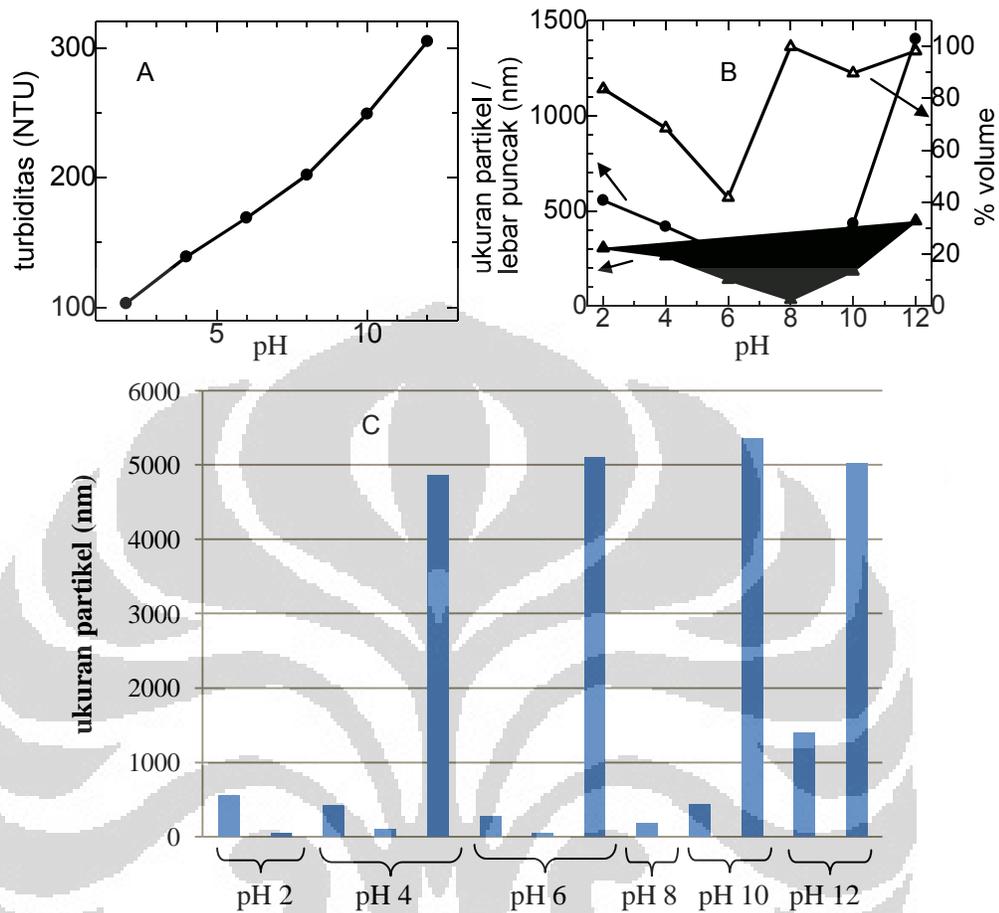
Pengujian pH dilakukan pada beberapa sistem emulsi minyak dalam air, yaitu dengan fasa minyak (organik) berupa kloroform, minyak zaitun, dan solar.

1. Variasi pH untuk sistem emulsi kloroform dalam air

Untuk menguji pengaruh pH dalam sistem emulsi kloroform dalam air, digunakan nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol sebesar 10 : 2 : 2, sesuai dengan hasil optimasi pada variasi rasio. Hasil percobaan memperlihatkan karakteristik emulsifikasi yang berbeda pada pH yang berbeda. Hal ini dapat diamati secara visual sebagaimana terlihat pada Gambar 4.112. Pada pH 2, pembentukan emulsi relatif kurang efektif, yang ditunjukkan oleh memisahkannya fasa nanokomposit di bagian atas. Hal ini mengakibatkan warna koloid berubah menjadi lebih jernih. Hal ini sesuai dengan yang telah dibahas dalam paragraf sebelumnya. Meningkatnya pH menyebabkan meningkatnya kemampuan emulsifikasi, yang antara lain dapat dilihat dari meningkatnya tingkat kekeruhan.



Gambar 4.112 Sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH, dari kiri ke kanan : pH 2, 4, 6, 8, 10, dan 12



Gambar 4.113 A. Kurva hubungan antara turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan pH. B. Ukuran partikel (●), % jumlah (Δ), dan lebar puncak kurva distribusi ukuran partikel (▲) sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH

Hasil pengukuran turbidimetri menunjukkan peningkatan turbiditas dengan meningkatnya pH (Gambar 4.113 A). Hal ini dapat disebabkan oleh meningkatnya efektivitas pembentukan emulsi, namun pada pH 12 bisa juga kekeruhan disebabkan oleh terbentuknya padatan AgOH maupun Ag₂O. Karena tolakan elektrostatis cenderung menurun pada pH tinggi, maka dapat diduga bahwa sebagian dari nanokomposit akan membentuk agregat. Pembentukan agregat dapat dikonfirmasi dengan menggunakan PSA. Selain itu dari segi kemampuan emulsifikasi, pada pH 12 kemampuan emulsifikasi sedikit lebih rendah, dibandingkan pada pH yang lebih

rendah. Hal ini mengindikasikan bahwa bukan hanya pembentukan emulsi yang memiliki kontribusi terhadap tingkat kekeruhan yang tinggi pada pH tersebut, sebagaimana telah dijelaskan dalam sub-bab sebelumnya tentang variasi rasio.

Dilihat dari segi ukuran partikel, dengan meningkatnya pH dari 2 hingga 8, ukuran partikel menurun, dan kemudian meningkat lagi secara signifikan pada pH di atas 8 (Gambar 4.113 B). Homogenitas ukuran (dinyatakan sebagai % volume) juga mengalami penurunan pada kenaikan pH dari 2 hingga 6 dan kemudian meningkat lagi mencapai 89 – 100% pada pH yang sangat basa (8 – 12). Hasil ini menunjukkan bahwa terdapat beberapa jenis ukuran partikel pada rentang pH 2 – 6, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.113 C.

Pada pH 2, ukuran partikel yang cukup kecil yang menandakan nanokomposit bebas masih terlihat. Pada pH 4 nanokomposit bebas sudah tidak terdapat dalam sistem emulsi namun agregat berukuran besar mulai terbentuk. Agregat tersebut juga terlihat pada pH yang lebih tinggi. Pada pH 8 dan yang lebih tinggi, pembentukan emulsi relatif cukup efektif jika dilihat dari ukuran partikel, karena ukuran droplet emulsi pada rentang pH tersebut memiliki % volume cukup tinggi ($\geq 90\%$).

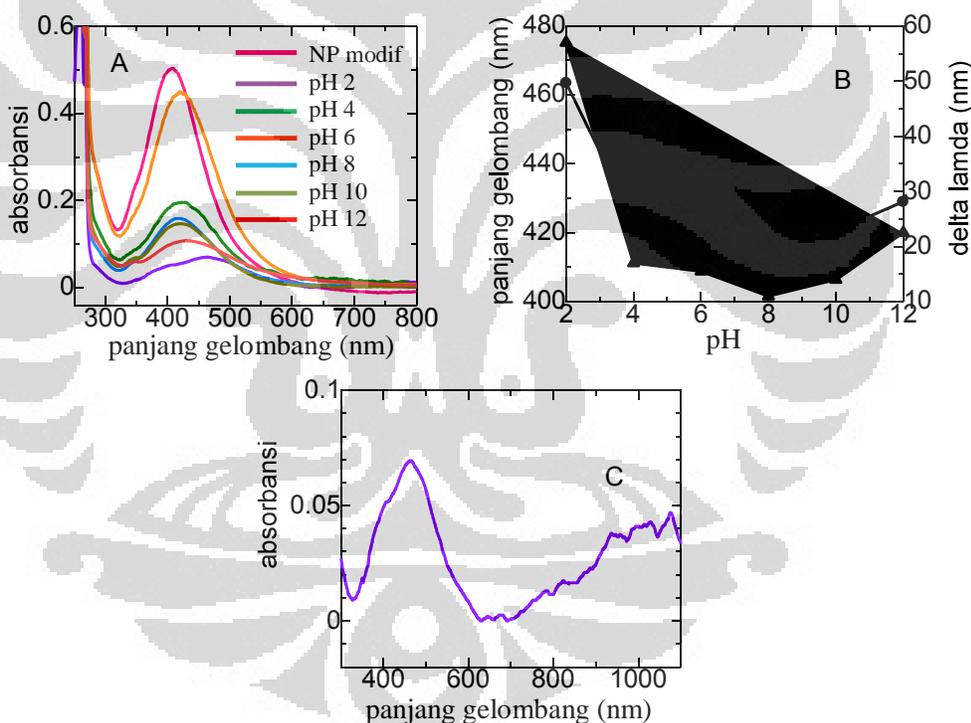
Tabel 4.21 Kemampuan emulsifikasi nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH

pH	Volume minyak yang terikat dalam emulsi (mL)
2	0,50
4	0,50
6	0,50
8	0,60
10	0,50
12	0,40

Jika dilihat dari data kemampuan emulsifikasi (yang dinyatakan sebagai volume minyak/fasa organik yang dapat membentuk emulsi yang stabil dan tidak memisah) pada berbagai pH (Tabel 4.21), perbedaan kemampuan emulsifikasi relatif kecil karena volume nanokomposit yang digunakan dan rasio fasa air : fasa minyak (organik) relatif kecil. Pada volume nanokomposit yang lebih besar, perbedaan kemampuan emulsifikasi akan terlihat lebih jelas. Dengan demikian

kemampuan emulsifikasi dalam percobaan ini hanya dilihat dari ukuran partikel dan karakteristik optisnya.

Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air ditunjukkan dalam Gambar 4.114 A sedangkan kurva yang menunjukkan hubungan antara panjang gelombang dengan pH ditunjukkan dalam Gambar 4.114 B. Berdasarkan Gambar 4.114 A terlihat bahwa pada pH 2, spektra SPR sangat melebar dan panjang gelombang puncak SPR bergeser ke arah nilai yang lebih besar. Pergeseran panjang gelombang tersebut sangat besar, hingga mencapai hampir 50 nm. Pada pH yang lebih tinggi, pergeseran panjang gelombang relatif lebih kecil. Namun pada pH 10 dan 12, terjadi sedikit kenaikan dalam pergeseran panjang gelombang.



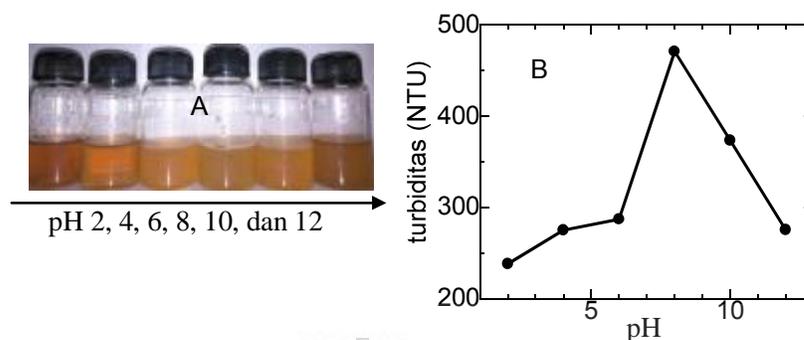
Gambar 4.114 A. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada berbagai variasi pH. B. Kurva hubungan antara panjang gelombang (●) dan selisih panjang gelombang (▲) puncak SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol dengan pH. C. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/ MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada pH 2

Jika dikaitkan dengan ukuran partikel pada paragraf sebelumnya, pergeseran ke arah nilai yang lebih besar tersebut merupakan indikasi terbentuknya agregat, khususnya pada pH yang sangat basa. Hal ini menjelaskan bentuk kurva perubahan ukuran partikel dan perubahan panjang gelombang yang mirip pada rentang pH 2 hingga 12, yaitu menurun kemudian meningkat. Pada pH 2 spektrum SPR menunjukkan terbentuknya puncak tambahan pada daerah NIR, yaitu di atas 1000 nm (Gambar 4.114 C). Karena pembentukan agregat dengan ukuran $> 1 \mu\text{m}$ dan dalam jumlah besar tidak terjadi dalam sistem ini, puncak di daerah NIR tersebut mengindikasikan kemungkinan terbentuknya partikel dalam bentuk selain bulat. Pada pH 10 dan 12, pembentukan kluster nanopartikel Ag dan/atau kompleks Ag-thiol terlihat dari adanya puncak pada daerah 340 nm. Meskipun pembentukan kluster hingga ukuran tertentu dapat menguntungkan dalam proses adsorpsi nanokomposit pada permukaan tetesan minyak, namun pembentukan agregat yang cukup besar memungkinkan gaya tarik van der Waals yang kuat sehingga mendorong pembentukan agregat yang lebih besar dan pada akhirnya tidak dapat melapisi tetesan minyak secara efektif. Hal ini dapat dilihat dari stabilitas, yang akan dibahas dalam sub-bab selanjutnya. Dengan demikian emulsi pada pH 12 yang mengandung agregat dan droplet emulsi dalam ukuran yang cukup besar memiliki kecenderungan untuk tidak stabil atau mudah mengalami pemisahan fasa.

Berdasarkan data yang diperoleh, dalam rentang pH yang dipelajari, pH yang relatif dapat menghasilkan kemampuan emulsifikasi dan kecenderungan kestabilan yang cukup tinggi adalah pH 8 – 10. pH yang sangat rendah maupun sangat tinggi tidak sesuai untuk pembentukan emulsi yang efektif dan stabil.

2. Variasi pH untuk sistem emulsi solar dalam air

Untuk fasa minyak berupa solar, rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol yang digunakan adalah sebesar 10:1:1. Perubahan dari sebelum hingga sesudah ditamapkannya fasa minyak terlihat dengan jelas secara visual, yaitu dengan terbentuknya emulsi yang keruh (Gambar 4.115 A).



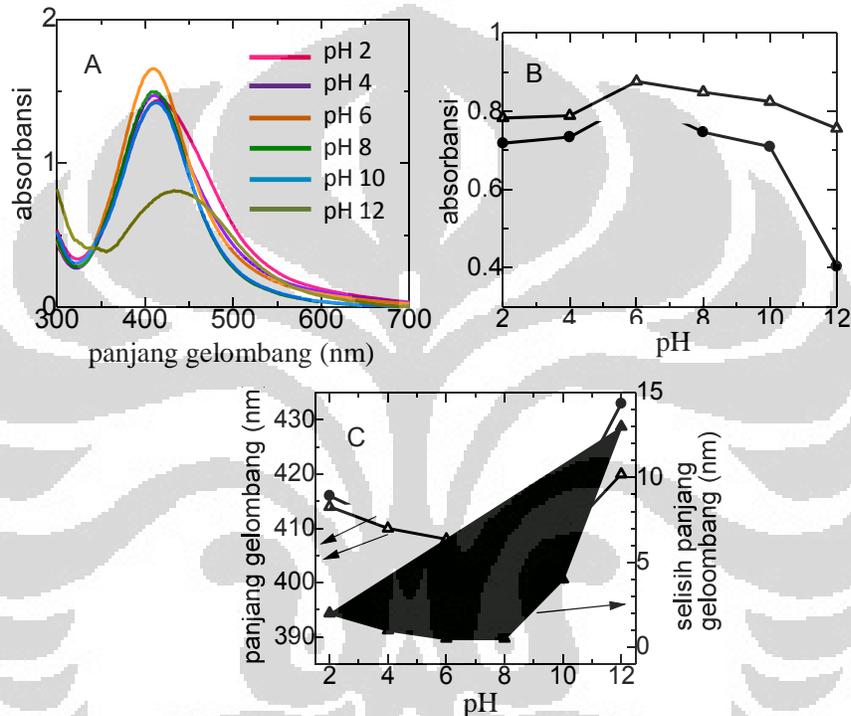
Gambar 4.115 Kenampakan (A) dan turbiditas (B) sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH.

Seperti halnya pada sistem emulsi yang melibatkan fasa minyak (organik) berupa kloroform, pada kondisi fasa minyak berupa solar, yang diatur pada pH 2, pembentukan emulsi berjalan dengan kurang efektif. Hal ini dapat dilihat juga dari tingkat kekeruhan yang relatif lebih rendah pada pH tersebut (Gambar 4.115 B). Pada pH 8 dan 10 turbiditas relatif tinggi, dan hal ini mengindikasikan pembentukan emulsi yang cukup efektif. Pada pH 12 turbiditas menurun kembali, dan karakteristik tersebut selanjutnya dipelajari berdasarkan spektra SPR dan ukuran partikel, untuk menentukan kemampuan emulsifikasi.

Dalam emulsi kloroform dalam air, pada pH 2, panjang gelombang puncak SPR cukup besar (> 460 nm), namun dalam emulsi solar dalam air, panjang gelombang tidak terlalu besar (< 420 nm). Berbeda halnya dengan distribusi ukuran partikel pada pH 2 dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada sistem emulsi solar dalam air, pembentukan agregat relatif signifikan pada pH 2 (Gambar 4.115 B). Pembentukan agregat juga ditemukan pada pH yang lebih besar, kecuali pada pH 8. Pada pH 8, meskipun ukuran masih belum homogen, namun ukuran tersebut berada dalam rentang ukuran droplet emulsi. Pada pH tersebut partikel kecil yang merupakan nanokomposit bebas juga tidak terlihat dalam hasil kurva distribusi ukuran partikel. Hal ini mengindikasikan pembentukan emulsi yang cukup efektif pada pH tersebut.

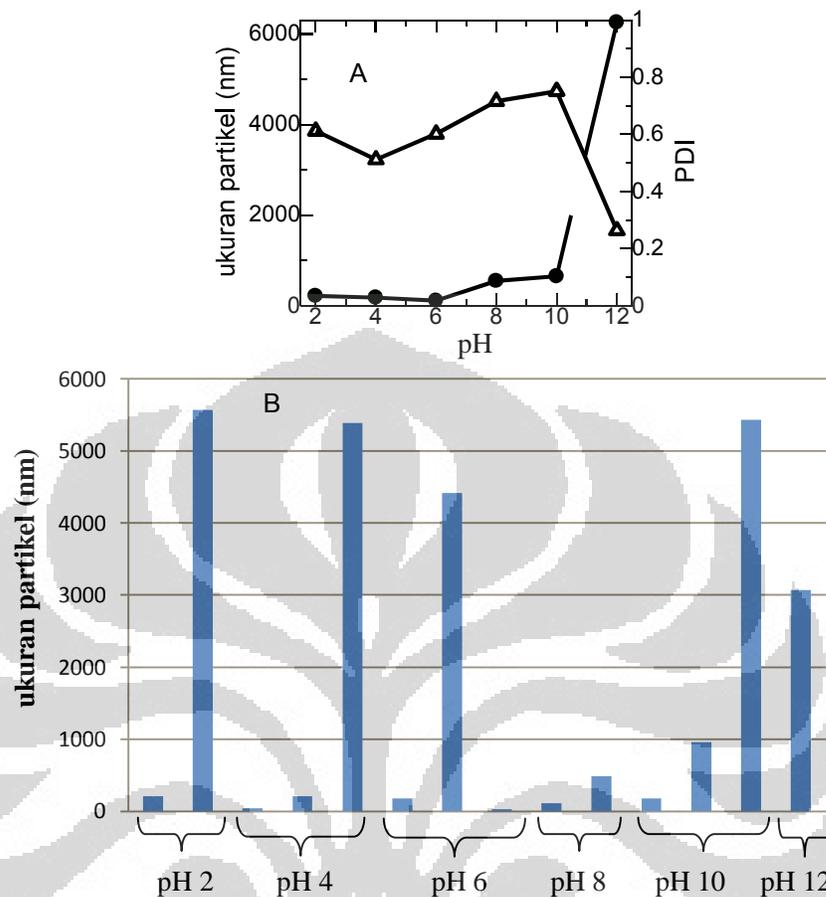
Jika dibandingkan dari nilai indeks polidispersitas, pH 12 memiliki polidispersitas paling rendah, namun ukuran partikel yang terlalu tinggi dapat menyebabkan kecenderungan untuk membentuk agregat dengan ukuran yang lebih besar, yang mengarah pada ketidakstabilan. Hasil pengujian spektra SPR

(Gambar 4.116 A-D) menunjukkan bahwa seperti halnya pada emulsi kloroform dalam air, pada pH 12 puncak terlihat bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi dan dengan absorbansi yang jauh lebih rendah. Penurunan absorbansi dapat dilihat secara jelas pada Gambar 4.116 B. Penurunan tersebut juga mengindikasikan terbentuknya partikel berukuran besar yang sesuai dengan pembentukan droplet emulsi yang terlapsi nanokomposit.



Gambar 4.116 A. Spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air pada berbagai pH. Hubungan antara absorbansi awal (Δ) dan akhir (\bullet) (B) serta panjang gelombang awal (Δ), akhir (\bullet) dan selisih panjang gelombang SPR (\blacktriangle) (C) dengan pH

Jika dibandingkan dengan spektra sebelum penambahan fasa minyak, pergeseran panjang gelombang puncak spektra terlihat cukup signifikan pada pH 10 dan 12, sedangkan pada pH lain, pergeseran tidak terlalu besar (Gambar 4.116 C). Pergeseran yang cukup besar pada pH 10 dan 12 tersebut mengindikasikan pembentukan partikel berukuran besar dalam jumlah yang besar, sebagaimana terlihat dari hasil pengujian ukuran partikel dengan PSA (Gambar 4.117).



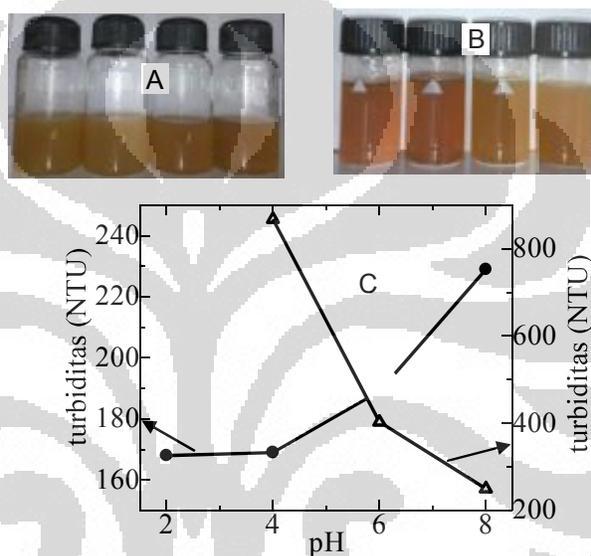
Gambar 4.117 A. Hubungan antara ukuran partikel (●) dan indeks polidispersitas (Δ) dengan pH dalam sistem emulsi solar dalam air. B. Distribusi ukuran partikel dalam sistem emulsi solar dalam air pada berbagai pH.

3. Variasi pH untuk sistem emulsi minyak zaitun dalam air

Minyak zaitun merupakan campuran trigliserida (dalam persentase yang dominan) dan beberapa asam lemak bebas, antara lain asam oleat, asam linoleat, asam palmitat dan asam stearat. Karena trigliserida dapat membentuk sabun pada kondisi basa, maka pengujian pH hanya dibatasi hingga pH 8. Rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol yang digunakan adalah 10 : 2 : 1.

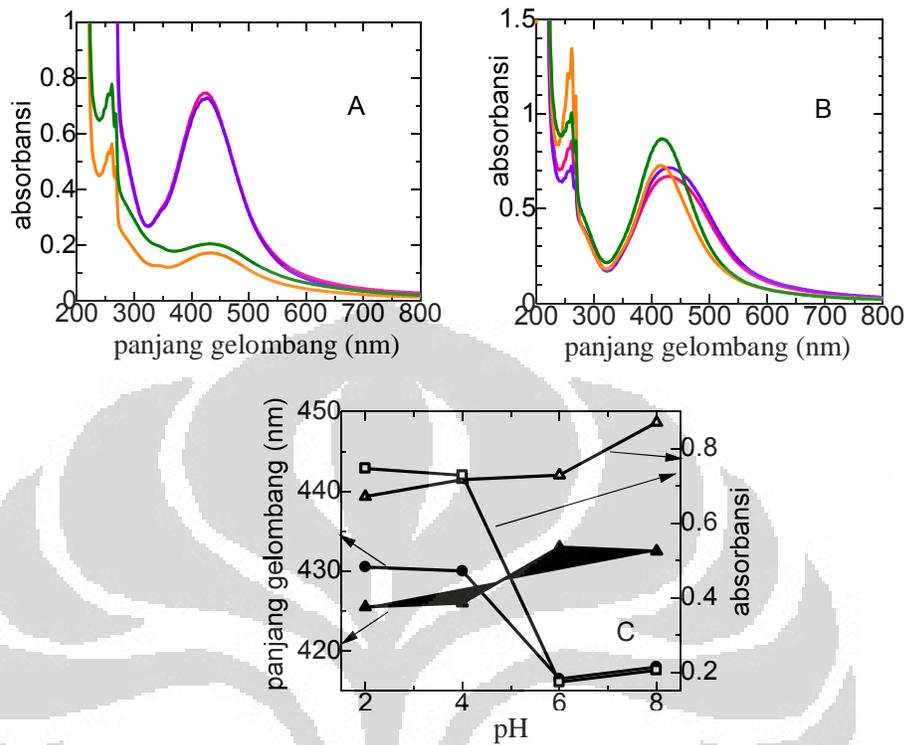
Karena Ag/alginat disintesis pada pH 10, maka nanokomposit berbasis alginat yang dihasilkan memiliki pH di sekitar 9 – 10, dengan demikian penambahan minyak zaitun sebelum pengaturan pH mengakibatkan kekeruhan yang signifikan dikarenakan perubahan struktur yang terjadi pada minyak zaitun.

Pada pH yang lebih tinggi kekeruhan tersebut berkurang. Kenampakan emulsi minyak zaitun dalam air diperlihatkan oleh Gambar 4.119 A dan B. Pada penambahan minyak setelah pengaturan pH, terlihat karakteristik yang berbeda dari segi kekeruhan dan sifat optis. Warna coklat yang lebih tua terlihat pada pH 2 dan 4, sedangkan coklat kekuningan terlihat pada pH 6 dan 8. Pengujian turbiditas menunjukkan pola yang berbanding terbalik antara pengaturan pH sebelum dan sesudah penambahan minyak (Gambar 4.119 C).



Gambar 4.119 Kenampakan (A) dan turbiditas (B) sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai pH (2, 4, 6, 8, dari kiri ke kanan). Penambahan minyak dilakukan sebelum (kiri) dan sesudah (kanan) pengaturan pH. C. Hubungan antara turbiditas dengan pH, dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air. Fasa minyak ditambahkan sebelum (Δ) dan sesudah (\bullet) pengaturan pH

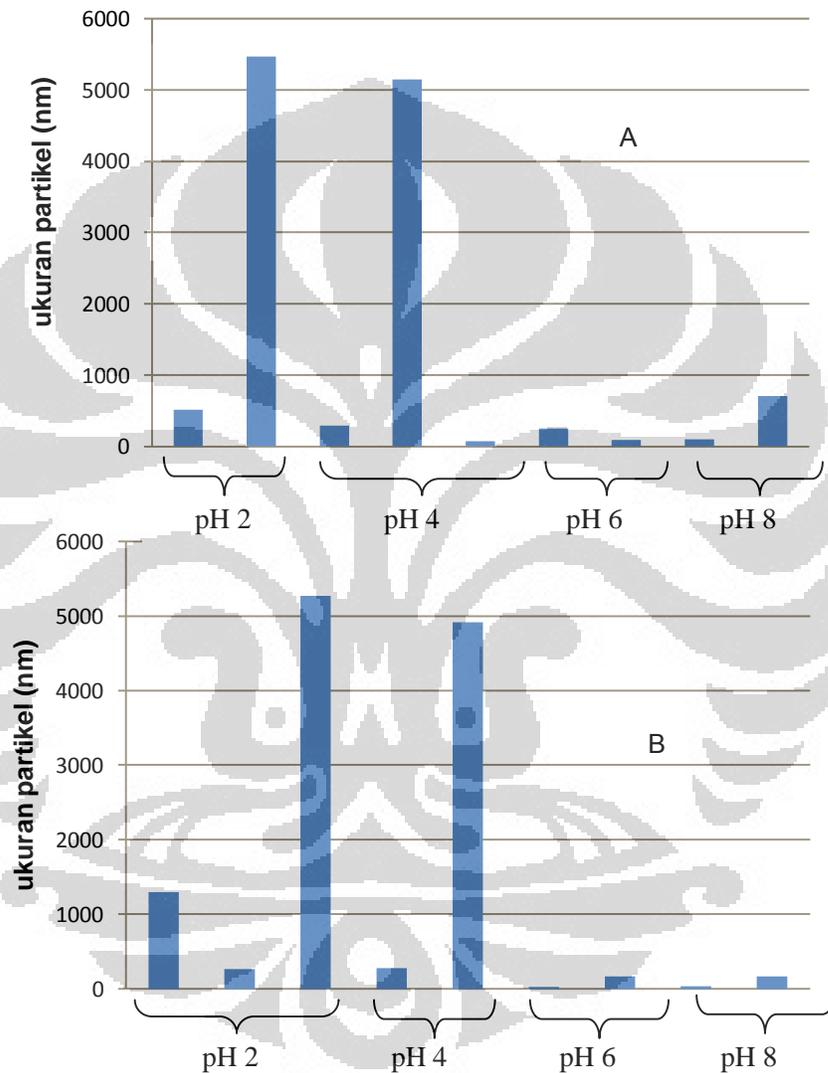
Hasil pengujian secara spektrofotometri menunjukkan perubahan karakteristik optis yang jelas dengan berubahnya pH (Gambar 4.120). Emulsi pada pH 2 dan 4 yang dipreparasi dengan penambahan minyak sebelum pengaturan pH menunjukkan absorbansi yang tinggi yang diikuti dengan penurunan absorbansi pada pH yang lebih tinggi. Panjang gelombang sedikit meningkat dengan meningkatnya pH. Pola ini berbanding terbalik dengan yang dipreparasi dengan penambahan minyak sesudah pengaturan pH, yaitu absorbansi meningkat dan panjang gelombang menurun dengan meningkatnya pH. Perbedaan pola tersebut menunjukkan karakteristik yang berbeda dari sistem emulsi tersebut.



Gambar 4.120 Spektra SPR untuk nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai pH (2 – 8). Penambahan minyak dilakukan sebelum (A) dan sesudah (B) pengaturan pH. C. Hubungan antara panjang gelombang (\blacktriangle, \bullet) dan absorbansi (\circ, Δ) SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dengan pH (\circ, \blacktriangle dan Δ, \bullet berturut-turut untuk penambahan fasa minyak sebelum dan sesudah pengaturan pH)

Warna coklat pada pH rendah (2 dan 4) untuk penambahan minyak sesudah pengaturan pH bersesuaian dengan pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang lebih besar. Hal ini mengindikasikan terbentuknya partikel dengan ukuran yang besar. Asumsi tersebut sesuai dengan hasil pengujian ukuran partikel yang diperlihatkan dalam Gambar 4.118. Pada pH 6 dan 8, pembentukan agregat tidak signifikan, dan sebagian besar partikel masih berukuran kecil. Berdasarkan hal tersebut dapat diprediksikan bahwa pembentukan emulsi tidak efektif pada kondisi pH tersebut. Pada penambahan fasa minyak sebelum pengaturan pH, pembentukan agregat berukuran besar juga dijumpai pada pH 2 dan 4. Nanokomposit bebas juga ditemukan pada pH 6 dan 8. Dengan demikian

meskipun dimungkinkan terjadi perubahan struktur beberapa senyawa organik yang terdapat dalam minyak zaitun, namun kecenderungan karakter yang dipengaruhi oleh perubahan pH relatif sama dengan jika minyak zaitun tidak mengalami perubahan.

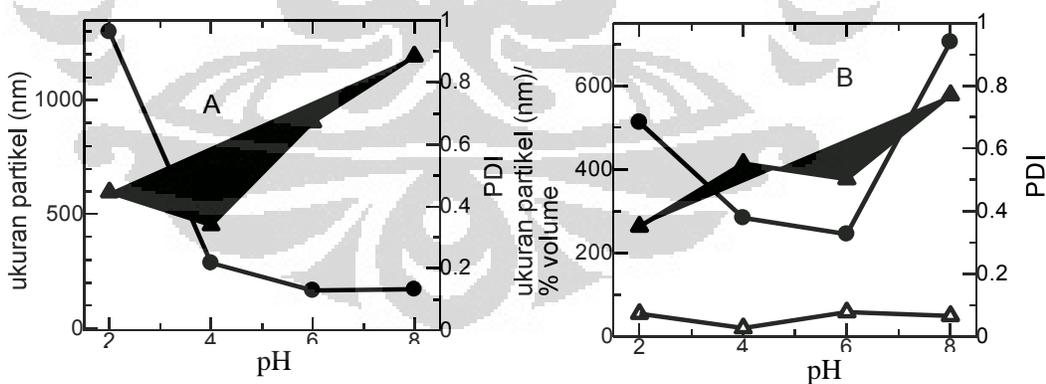


Gambar 4.118 Hubungan antara ukuran partikel (●) dan pH sistem emulsi minyak zaitun dalam air, dengan penambahan minyak sebelum (A) dan sesudah (B) pengaturan pH

Pengaruh pH dalam sistem emulsi minyak zaitun sedikit berbeda dibandingkan dengan dalam sistem emulsi kloroform dalam air atau solar dalam air, karena minyak zaitun mengandung senyawaan yang memiliki gugus

karboksilat. Pada pH rendah kecenderungan untuk berinteraksi antara gugus karboksilat tersebut cukup besar, karena dalam keadaan terprotonasi, gugus karboksilat dapat membentuk ikatan hidrogen antarmolekul. Pembentukan ikatan hidrogen juga dapat terjadi antara gugus karboksilat dalam MUA dan alginat dengan gugus karboksilat dalam minyak zaitun. Hal ini dapat menjelaskan pembentukan agregat berukuran besar (Gambar 4.121). Dalam kondisi tersebut, stabilisasi elektrostatik tidak dijumpai karena densitas muatan yang rendah pada permukaan nanokomposit. Dapat diduga bahwa sistem emulsi semacam itu memiliki kerentanan untuk mengalami pemisahan fasa, sehingga cenderung kurang stabil. Kestabilan sistem emulsi sebagai fungsi pH akan dibahas dalam sub-bab tersendiri.

Jika dilihat dari homogenitas ukuran partikel, dengan semakin meningkatnya pH, ukuran partikel cenderung makin kurang homogen. Hal ini dapat dilihat dari nilai indeks polidispersitas yang cenderung meningkat dengan meningkatnya pH (Gambar 4.121 A dan B). Pola tersebut dijumpai baik pada penambahan minyak sebelum maupun sesudah pengaturan pH. Nilai indeks polidispersitas yang relatif cukup rendah dijumpai pada pH yang rendah, yaitu pH 2 dan 4. Nilai indeks polidispersitas yang sangat tinggi pada pH 6 dan 8 menunjukkan sangat heterogennya ukuran partikel.



Gambar 4.121 Hubungan antara ukuran partikel (●), PDI (▲) dan % volume (Δ) dengan pH, untuk penambahan minyak sesudah (A) dan sebelum (B) pengaturan pH.

Dari data tersebut dapat diduga bahwa sebagian besar nanokomposit masih berada terpisah satu sama lain dan tidak teradsorpsi pada permukaan tetesan

minyak karena adanya tolakan elektrostatis. Sebagian kecil saling merapat dan melapisi tetesan minyak namun belum sempurna. Muatan negatif gugus karboksilat dalam senyawaan yang terdapat dalam minyak zaitun, yang dihasilkan dari deprotonasi pada pH tinggi, dapat memperkuat tolakan elektrostatis antar muatan yang akan menjauhkan fasa minyak dari nanokomposit.

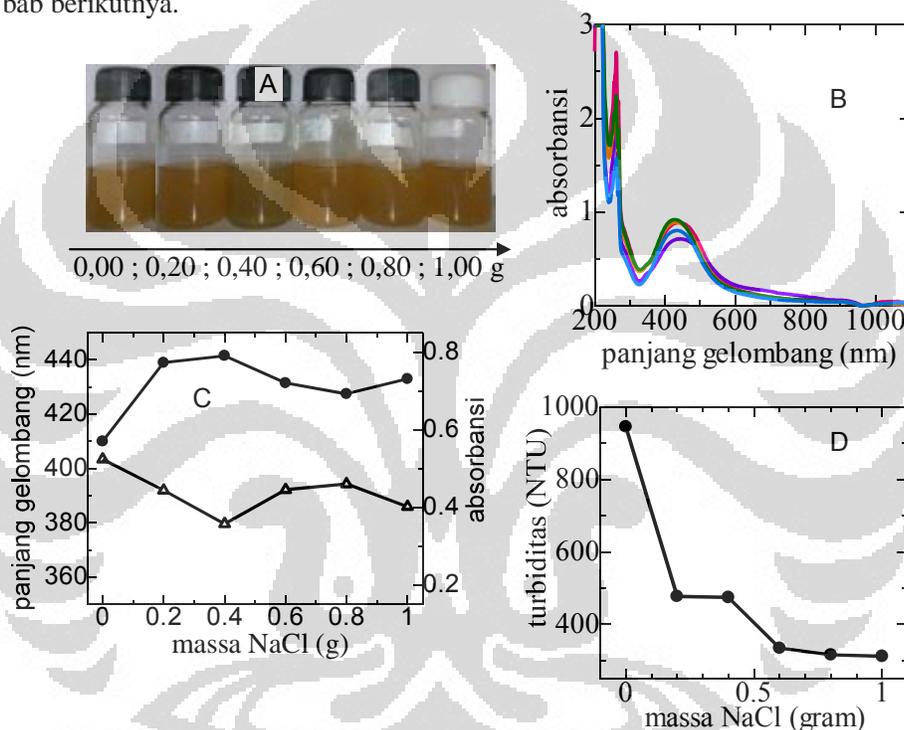
4.5.2.7 Variasi NaCl

Pengaruh penambahan NaCl terhadap sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginate/MUA/dodekanatiol memiliki pola yang sama dengan emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginate/MUA/dodekanatiol. Hal ini diperlihatkan oleh Gambar 4.122 A. Penurunan turbiditas terlihat jelas dari kenampakan visualnya, dan hal ini didukung juga oleh hasil dari pengukuran secara instrumentasi (Gambar 4.122 B). Meskipun demikian jika dibandingkan dengan emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Au/alginate, emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Ag/alginate relatif lebih stabil pada penambahan NaCl. Hal ini dapat dilihat dari perubahan warna koloid yang belum berubah menjadi putih keruh (warna kuning yang karakteristik untuk nanokomposit berbasis Ag/alginate belum pudar) pada waktu penyimpanan yang sama.

Perubahan warna dan kekeruhan emulsi diakibatkan oleh perubahan karakteristik nanokomposit dalam sistem emulsi maupun interaksinya dengan fasa minyak (fasa organik). Peningkatan kekuatan ionik dengan adanya penambahan garam umumnya dapat menurunkan tolakan elektrostatis antara partikel nanokomposit, mengakibatkan berkurangnya kestabilan nanokomposit tersebut dan pada akhirnya mengakibatkan terlepasnya nanokomposit pada permukaan fasa minyak.

Pada waktu penyimpanan selama 3 hari, warna kuning keruh dari emulsi masih terlihat, yang menunjukkan bahwa nanokomposit sebagian besar belum terlepas dan masih berada pada permukaan droplet emulsi. Hal ini didukung oleh spektra SPR yang belum memperlihatkan puncak pada panjang gelombang di sekitar 340 nm dengan intensitas yang tinggi (Gambar 4.120 B). Meskipun demikian, pada waktu penyimpanan tertentu, penurunan nilai turbiditas cukup

drastis dengan adanya penambahan NaCl (Gambar 4.120 D). Hal ini mengindikasikan adanya penurunan kestabilan secara signifikan. Penurunan kestabilan yang diakibatkan oleh pembentukan agregat ditunjukkan oleh pembentukan puncak pada panjang gelombang di sekitar 340 nm. Dengan berjalannya waktu, intensitas puncak tersebut semakin signifikan, mengindikasikan makin intensifnya pembentukan agregat, yang pada akhirnya dapat menyebabkan pemisahan fasa. Hal ini akan dijelaskan lebih lanjut pada sub-bab berikutnya.



Gambar 4.122 A. Sistem emulsi yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada penambahan NaCl, setelah waktu penyimpanan selama 3 hari. B. Spektra SPR untuk nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi pada Gambar A. C. Hubungan antara panjang gelombang (●) dan absorbansi (Δ) SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol (C) dan turbiditas (D) dengan massa NaCl

4.5.2.8 Kestabilan sistem emulsi terhadap waktu penyimpanan

Sebagaimana yang telah dibahas dalam sub-bab kestabilan sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Au/alginat, emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Au/alginat juga dipengaruhi oleh pH dan konsentrasi

NaCl. Selain kedua variabel tersebut, volume nanokomposit juga berpengaruh terhadap kestabilan emulsi.

1. Kestabilan sistem emulsi terhadap pH

pH berpengaruh terhadap kestabilan emulsi, sebagaimana terlihat dari hasil percobaan yang menunjukkan bahwa pada pH yang sangat rendah dan tinggi, emulsi menjadi tidak stabil setelah waktu penyimpanan tertentu (Gambar 4.123). Pola ini sesuai dengan yang diperoleh pada emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol. Untuk emulsi kloroform yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada pH 2, terlihat bahwa koloid yang awalnya keruh menjadi cukup jernih dan terdapat endapan di bagian bawah. Warna kuning yang khas untuk koloid nanokomposit menghilang, yang menunjukkan bahwa nanokomposit terpisah dari sistem emulsi.



Gambar 4.123 Sistem emulsi O/W pada berbagai pH, yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol setelah waktu penyimpanan tertentu (1 bulan untuk minyak/fasa organik = kloroform, minyak zaitun, dan 1 minggu untuk minyak = solar). Minyak (fasa organik) = kloroform (Gambar atas), minyak zaitun (Gambar kiri bawah) dan solar (Gambar kanan bawah).

Peningkatan pH menjadi 4 tidak menghasilkan peningkatan stabilitas yang signifikan, meskipun pada kondisi ini warna kuning nanokomposit masih terlihat tipis. Kekeruhan masih relatif terjaga pada pH yang lebih tinggi namun warna kuning khas nanokomposit menghilang perlahan. Untuk emulsi solar dalam air, didapatkan pola yang hampir sama. Pada pH 12, emulsi sangat tidak stabil sehingga pada waktu penyimpanan dua minggu, sistem emulsi telah rusak dan nanokomposit terpisah dari sistem emulsi membentuk endapan coklat di bagian bawah. Pada emulsi minyak zaitun dalam air, ketidakstabilan emulsi sangat

terlihat pada pH 2. Meskipun penurunan kekeruhan juga terjadi pada pH yang lebih tinggi (6 dan 8), namun pada pH 2, emulsi sudah berubah menjadi putih agak keruh setelah waktu penyimpanan selama 1 bulan.

Pengaruh pH terhadap kestabilan sistem emulsi telah dipelajari oleh Li *et.al.* (2011). Pada pH rendah kecenderungan untuk mengalami agregasi sangat besar, seperti yang telah dibahas dalam sub-bab 4.5.2.6, yaitu bahwa interaksi antara molekul lebih kuat pada pH rendah karena rendahnya tolakan elektrostatik. Dengan demikian dapat diprediksikan bahwa agregasi yang tidak terkontrol dapat mengakibatkan terpisahnya nanokomposit pada permukaan droplet emulsi. Jika dibandingkan antara sistem emulsi kloroform dalam air dan sistem emulsi minyak zaitun dalam air, terlihat bahwa pada pH 2, emulsi minyak zaitun dalam air telah mengalami pemisahan fasa yang jelas, dan warna kuning kecoklatan yang khas dari nanokomposit sudah tidak terlihat. Pada emulsi kloroform dalam air pada waktu penyimpanan dan pH yang sama belum terlihat adanya pemisahan fasa. Hal ini telah dijelaskan dalam sub-bab 4.5.2.6 yaitu bahwa gugus karboksilat dalam minyak zaitun maupun densitas elektron gugus karbonil dimungkinkan ikut berperan dalam interaksi antar molekul sehingga kecenderungan terjadi agregasi menjadi lebih tinggi. Hal ini tidak terjadi pada sistem emulsi kloroform dalam air.

Pada sistem emulsi kloroform dalam air dan solar dalam air, terjadi kecenderungan untuk mengalami ketidakstabilan pada pH yang semakin tinggi. Hal ini terlihat jelas pada emulsi solar dalam air pada pH 12 yang sudah berubah menjadi jernih bahkan dalam waktu penyimpanan yang sangat singkat. Pada kondisi ini tolakan antar nanokomposit diperkirakan cukup besar sehingga kecenderungan untuk membentuk penataan yang rapat di sekeliling tetesan minyak relatif rendah.

2. Kestabilan sistem emulsi terhadap volume nanokomposit

Seperti yang sudah dijelaskan dalam sub-bab 4.5.2.3 meningkatnya volume nanokomposit menyebabkan meningkatnya kerapatan nanokomposit yang melapisi permukaan tetesan minyak. Pada penyimpanan selama 2 bulan, emulsi yang distabilkan oleh volume nanokomposit sebesar 5 mL dan 10 mL telah rusak, yang ditunjukkan oleh warna larutan yang jernih, baik pada rasio 10:2:2 maupun 10:2:1 (Gambar 4.124).



Gambar 4.124 Sistem emulsi O/W yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/ MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi volume nanokomposit, setelah waktu penyimpanan selama 2 bulan, pada rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol sebesar 10:2:2 (kiri) dan 10:2:1 (kanan)

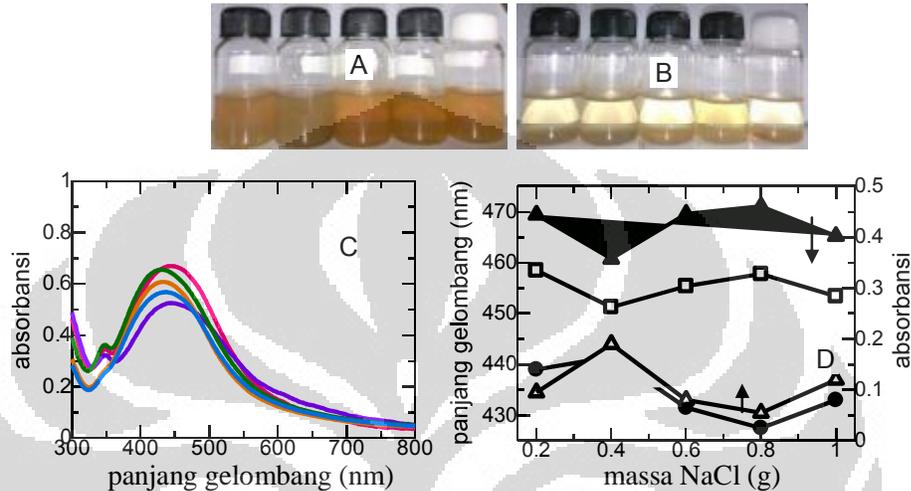
Gambar 4.124 memperlihatkan bahwa dalam waktu penyimpanan yang sama, nanokomposit pada rasio 10:2:2 dan 10:2:1 menunjukkan kestabilan yang sedikit berbeda. Pada rasio 10:2:2, volume nanokomposit sebesar 15 mL masih memperlihatkan warna coklat dengan kekeruhan tertentu, meskipun sebagian besar nanokomposit telah memisah. Pada volume nanokomposit yang sama, untuk rasio 10:2:1, emulsi telah berubah menjadi bening. Hal ini menunjukkan bahwa rasio 10:2:1 relatif kurang stabil dibandingkan dengan rasio 10:2:2. Hal ini dimungkinkan karena pada rasio 10:2:1 jumlah dodekanatiol yang dibutuhkan kurang untuk stabilisasi emulsi.

Data tersebut mendukung pembahasan sebelumnya tentang pemilihan rasio untuk emulsifikasi yang efektif untuk sistem emulsi kloroform dalam air. Pergeseran panjang gelombang yang besar dan pembentukan kluster yang dominan namun tidak terkontrol pada rasio 10:2:1 dapat menyebabkan terpisahnya nanokomposit dari permukaan tetesan minyak. Gambar 4.124 juga menunjukkan peranan nanokomposit sebagai penstabil, yaitu bahwa dengan berkurangnya konsentrasi nanokomposit, kestabilan emulsi menjadi lebih rendah, baik pada rasio 10:2:2 maupun 10:2:1.

3. Kestabilan sistem emulsi terhadap penambahan NaCl

Kestabilan sistem emulsi yang ditambahkan dengan NaCl dipelajari dengan menguji karakteristiknya pada waktu penyimpanan tertentu. Sebagaimana halnya pengaruh NaCl terhadap kestabilan nanopartikel Au/alginat dan Ag/alginat yang telah dibahas sebelumnya, dalam sistem emulsi, penambahan NaCl juga berpengaruh secara signifikan terhadap stabilitas emulsi. Hasil pengujian terhadap sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada rasio 10:2:2, memperlihatkan bahwa dalam

waktu 3 minggu sistem emulsi sudah tidak stabil atau mengalami kerusakan akibat terpisahnya nanokomposit dari sistem emulsi. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.123 A (sebelum terjadinya pemisahan fasa) dan B (setelah emulsi rusak).



Gambar 4.125 Kenampakan emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada penambahan NaCl setelah waktu penyimpanan selama 3 hari (A) dan 3 minggu (B). C. Spektra nanokomposit dalam sistem emulsi yang ditambahkan dengan berbagai variasi massa NaCl setelah waktu penyimpanan selama 3 minggu. D. Panjang gelombang setelah penyimpanan 3 hari (●) dan 3 minggu (Δ) serta absorbansi setelah penyimpanan 3 hari (▲) dan 3 minggu (□) sebagai fungsi massa NaCl

Pada massa NaCl > 0,40 gram, penurunan kekeruhan sistem emulsi sudah mulai terlihat secara visual bahkan pada hari ke-3. Pada waktu penyimpanan selama 3 minggu, untuk semua variasi massa NaCl emulsi sudah tidak stabil. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan spektra nanokomposit pada waktu penyimpanan tersebut (Gambar 4.125 C) yang memperlihatkan terbentuknya puncak pada sekitar 340 nm yang makin meningkat dengan meningkatnya massa NaCl. Selain itu Gambar 4.125 D memperlihatkan pergeseran panjang gelombang ke arah nilai yang lebih besar dan penurunan absorbansi yang signifikan pada emulsi yang ditambahkan dengan berbagai konsentrasi NaCl setelah waktu penyimpanan tertentu. Pergeseran panjang gelombang tersebut semakin meningkat dengan

meningkatnya massa NaCl, mengindikasikan pengaruh NaCl yang cukup besar dalam mendestabilkan emulsi.

4.5.2.9 Perbandingan karakteristik antara emulsi yang distabilkan nanokomposit berbasis Au/alginate dan Ag/alginate

Jika dibandingkan antara karakteristik nanokomposit berbasis Au/alginate dan Ag/alginate dalam sistem emulsi, terlihat bahwa keduanya memiliki beberapa persamaan dan perbedaan. Kedua nanokomposit dapat menstabilkan sistem emulsi minyak dalam air (O/W) hingga batas tertentu, namun emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Au/alginate relatif lebih stabil dibandingkan emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit berbasis Ag/alginate. Hal ini dapat dijelaskan oleh beberapa faktor. Yang pertama, kestabilan nanopartikel Au/alginate (sebelum dimodifikasi dengan senyawa tiol) relatif lebih tinggi dibandingkan dengan Ag/alginate, sebagaimana telah dibahas dalam sub-bab tentang sintesis nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate. Nanopartikel Au/alginate cukup stabil hingga waktu penyimpanan selama 7 bulan, sedangkan Ag/alginate hanya dapat bertahan maksimal hingga 3 – 4 bulan. Yang kedua, nanokomposit Au/alginate yang dimodifikasi dengan tiol relatif lebih stabil dibandingkan dengan Ag/alginate yang dimodifikasi dengan senyawa yang sama. Hal ini diperlihatkan oleh perubahan warna menjadi pudar pada nanokomposit Ag/alginate/MUA/dodekanatiol dalam waktu beberapa hari, khususnya untuk rasio Ag/alginate : MUA : dodekanatiol tertentu. Stabilitas nanokomposit tersebut sangat dipengaruhi oleh kekuatan ikatan antara logam dan sulfur. Telah diketahui bahwa kekuatan ikatan Au-S lebih besar dibandingkan dengan Ag-S, yang diperlihatkan oleh data energi ikat Au-S sebesar 418 kJmol^{-1} dan Ag-S sebesar 217 kJmol^{-1} (Lide, 2001). Yang ketiga, energi *attachment* (sebagian literatur menyebutkan *detachment*) nanokomposit pada permukaan droplet emulsi, yang berbeda untuk nanokomposit berbasis Au dan Ag. Energi tersebut sangat dipengaruhi oleh ukuran partikel, tegangan muka, dan sudut kontak, sebagaimana yang akan dijelaskan dalam sub-bab berikut.

4.5.3 Energi stabilisasi emulsi Pickering

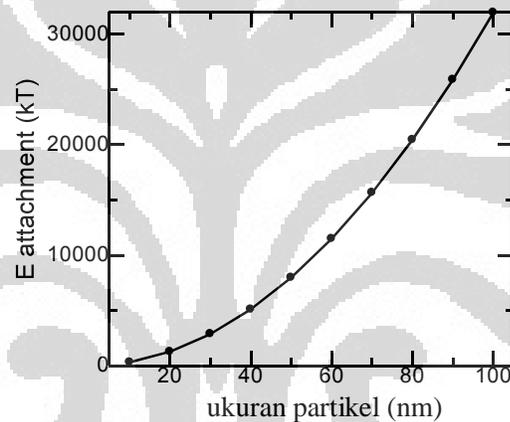
Kestabilan sistem emulsi yang distabilkan oleh penstabil berupa padatan, atau yang disebut dengan emulsi Pickering, dapat diprediksikan secara teoritis dengan suatu persamaan yang melibatkan variabel tegangan antarmuka, radius partikel, dan sudut kontak, yaitu persamaan 2.20. Besarnya energi attachment (ΔG_{remove}) menyatakan kecenderungan nanokomposit penstabil emulsi untuk terikat pada permukaan tetesan minyak atau terpisah dari fasa minyak. Energi ini relatif besar (dalam orde 10^3 kT untuk partikel berukuran 10 nm) pada sudut kontak sekitar 90° , namun akan turun drastis dengan menurunnya atau naiknya sudut kontak partikel. Pada sudut kontak antara $0^\circ - 20^\circ$ atau antara $160^\circ - 180^\circ$, nilai ΔG_{remove} sangat kecil (< 10 kT). Hal ini menunjukkan bahwa partikel tersebut tidak akan membentuk emulsi yang stabil.

Pada penelitian ini, meskipun nilai tegangan antar muka maupun sudut kontak antar muka (O/W) tidak didapatkan secara kuantitatif, namun berdasarkan tegangan permukaan dan sudut kontak terhadap air, serta ukuran partikel nanokomposit sebagai penstabil, nilai energi *attachment* dapat diprediksikan. Dengan menggunakan pendekatan tegangan muka untuk Au/alginat/MUA/dodekanatiol sebesar $32,78 \text{ mNm}^{-1}$ dan sudut kontak sebesar $50,5^\circ$, maka menurut persamaan (2.20) energi *attachment* yang didapatkan dapat dibuat kurva sebagai fungsi ukuran partikel, yaitu yang ditampilkan dalam Gambar 4.126. Nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol juga memiliki nilai tegangan muka maupun sudut kontak yang hampir sama dengan Au/alginat/MUA/dodekanatiol sehingga pola kurva energi *attachment* yang didapatkan tidak jauh berbeda.

Ukuran partikel dalam hal ini merupakan ukuran partikel nanokomposit sebagai penstabil emulsi. Karena ukuran nanokomposit berkisar antara 20 hingga 50 nm, bergantung pada rasio nanopartikel : pemodifikasi, maka prediksi energi *attachment* adalah berkisar antara 1200 hingga 8000 kT. Hal ini mengindikasikan bahwa partikel nanokomposit terikat cukup kuat pada permukaan droplet minyak (fasa organik) sehingga relatif sulit terlepas. Dengan demikian emulsi yang terbentuk memiliki kecenderungan untuk tetap stabil hingga batas waktu tertentu. Namun beberapa kondisi eksternal yang diaplikasikan, misalnya penambahan

NaCl atau pengaturan pH menggunakan NaOH dan HCl dapat berpengaruh terhadap kestabilan sebagaimana telah dibahas sebelumnya.

Untuk emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol, nilai energi *attachment* yang diprediksikan relatif lebih rendah dikarenakan ukuran partikel nanokomposit yang lebih kecil. Meskipun ukuran yang lebih kecil dapat lebih mudah tertata dengan rapat pada permukaan droplet emulsi, namun kecenderungan untuk lepas dari permukaan juga cukup tinggi sehingga stabilitas emulsi relatif rendah. Hal ini menjelaskan kestabilan emulsi yang berbeda untuk kedua jenis nanokomposit tersebut pada kondisi eksperimen dan waktu penyimpanan yang sama.



Gambar 4.126 Kurva prediksi nilai energi *attachment* emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai ukuran partikel

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan percobaan yang dilakukan, dapat ditarik beberapa kesimpulan, yaitu sebagai berikut :

1. Sintesis nanopartikel Au dan Ag dapat dilakukan dengan teknik yang sederhana, singkat, mudah, serta ramah lingkungan, yaitu dengan menggunakan bantuan energi gelombang mikro dan natrium alginat sebagai pereduksi dan penstabil.
2. Beberapa parameter yaitu rasio konsentrasi alginat/prekursor logam, pH, daya irradiasi, waktu, dan konsentrasi NaCl berpengaruh terhadap karakteristik nanopartikel Au dan Ag, khususnya dalam hal ukuran dan distribusi ukuran partikel, serta bentuk partikel.
3. Kondisi optimum yang dapat menghasilkan nanopartikel Au dan Ag berbentuk bulat dan berukuran kecil serta seragam adalah sebagai berikut : $[\text{AuCl}_4^-] = 0,20\text{-}0,40$ mM, $[\text{Ag}^+] = 0,25\text{-}0,50$ mM, [alginat] = 0,375% b/v untuk Au dan 0,0375% b/v untuk Ag, pH 6-12 untuk Au dan 10-12 untuk Ag, daya iradiasi $\geq 50\%$ dari daya total 800 W, waktu reaksi 2-3 menit untuk Au dan 1-2 menit untuk Ag.
4. Stabilitas nanopartikel Au/alginat dan Ag/alginat dipengaruhi oleh konsentrasi NaCl, pH, maupun konsentrasi pereaksi. Ketidakstabilan dapat terjadi pada konsentrasi NaCl yang tinggi, pH rendah (≤ 4), dan rasio konsentrasi [alginat]/[prekursor logam] yang rendah.
5. Mekanisme reduksi dan stabilisasi nanopartikel melibatkan pembentukan kompleks antara gugus karboksil dengan logam, pembentukan radikal hidrogen dan karboksil dari air, pembentukan radikal alginat, reaksi reduksi prekursor logam oleh radikal alginat, dan penataan lapisan alginat di sekeliling permukaan partikel.
6. Berdasarkan nilai berbagai energi interaksi yang terlibat dalam sistem koloid nanopartikel Au dan Ag yang terlapsi oleh alginat pada kondisi basa, energi

sterik berperan lebih besar dalam stabilisasi nanopartikel dibandingkan dengan energi elektrostatik.

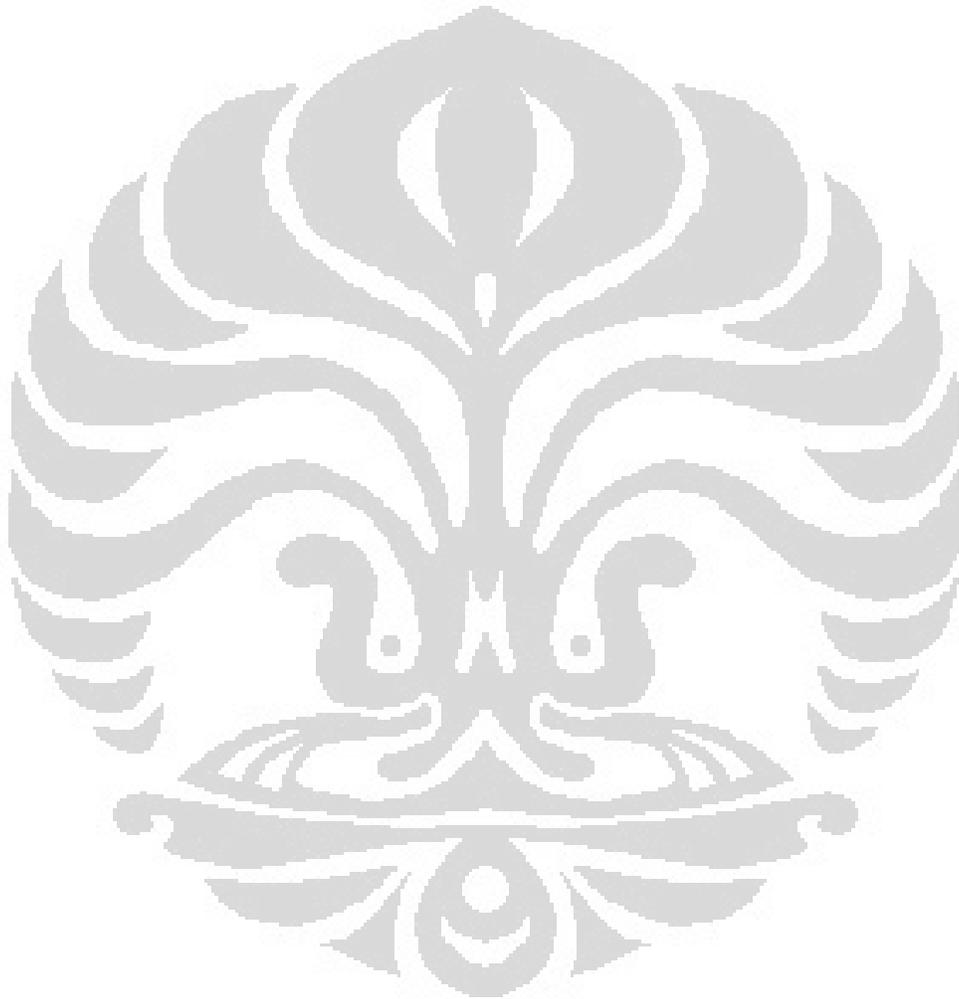
7. Nanopartikel Au(Ag)/alginat dapat dihidrofobisasi dengan penambahan dodekanatiol dan asam merkaptoundekanoat (MUA) pada rasio volume tertentu dan nanokomposit yang dihasilkan dapat menstabilkan emulsi minyak dalam air (O/W, O = kloroform, solar, dan minyak zaitun).
8. Baik alginat maupun senyawa tiol (MUA dan dodekanatiol) dapat berinteraksi langsung dengan nanopartikel Au dan Ag dan konsentrasi senyawa tiol maupun rasio konsentrasi nanopartikel : senyawa tiol sangat berpengaruh terhadap hidrofobisitas nanokomposit serta kemampuan emulsifikasi.
9. Emulsifikasi yang efektif dapat berjalan pada kondisi berikut : [dodekanatiol] = 5%, [MUA] = 0,001 g/25mL, rasio fasa minyak : fasa air = 1:90, pH = 2-10, rasio nanopartikel : MUA : dodekanatiol = 6:2:2 untuk nanokomposit berbasis Au dan 10:2:2 untuk nanokomposit berbasis Ag.
10. Kemampuan emulsifikasi dan kestabilan emulsi yang menggunakan penstabil nanokomposit Au(Ag)/alginat/MUA/dodekanatiol dipengaruhi oleh penataan nanokomposit yang rapat pada antarmuka minyak-air, dan penataan tersebut dipengaruhi oleh pH, volume nanokomposit dan konsentrasi NaCl.

5.2 Saran

Beberapa saran yang dapat diajukan untuk memperbaiki penelitian ini antara lain adalah sebagai berikut :

1. Untuk mendapatkan gambaran lebih detail tentang pelapisan alginat pada permukaan nanopartikel Au dan Ag serta pembentukan kluster nanopartikel tersebut, perlu dilakukan pengujian dengan *Small Angle Neutron Scattering* (SANS).
2. Perlu dilakukan pengujian terhadap beberapa jenis senyawa alkiltiol dengan panjang rantai karbon yang bervariasi, sehingga dapat diperoleh pola pengaruh panjang rantai karbon terhadap hidrofobisitas dan kemampuan emulsifikasi.

3. Perlu dilakukan pengujian aplikasi nanopartikel Au dan Ag dalam sistem biomedis khususnya dalam sistem penghantaran obat atau terapi fototermal yang melibatkan absorpsi radiasi yang kuat pada daerah sinar inframerah dekat.



DAFTAR PUSTAKA

- Abargues, R., Rachid Gradess, Josep Canet-Ferrer, Kamal Abderrafi, Jose´ Lu´ıs. Valde´s, Juan Mart´ınez-Pastora, 2009, Scalable heterogeneous synthesis of metallic nanoparticles and aggregates with polyvinyl alcohol, *New J. Chem.*, 33, 913–917
- Abd El-Rehim, H. A., Naeem M. El-Sawy, Iman A. Farag, Ahmed M. Elbarbary, 2011, Synergistic effect of combining ionizing radiation and oxidizing agents on controlling degradation of Na-alginate for enhancing growth performance and increasing productivity of zea maize plants, *Carbohydrate Polymers*, 86, 1439–1444
- Abyaneh, M. K., D. Paramanik, S. Varma, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, 2007, Formation of gold nanoparticles in polymethylmethacrylate by UV irradiation, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 3771
- Albert, A.; A. Salvador, S.M. Fiszman, 2012, A film of alginate plus salt as an edible susceptor in microwaveable food, *Food Hydrocolloids*, 27, 421-426
- Alidaee, M.R., A. Taheri, P. Mansoori, S.Z. Ghodsi, 2005, Silver nitrate cautery in aphthous stomatitis: a randomized controlled trial, *Br. J. Dermatol.*, 153, 521-525
- Alkilany, A.M., Lucas B. Thompson, Stefano P. Boulos, Patrick N. Sisco, Catherine J. Murphy, 2011, Gold nanorods: Their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 (2),190-199
- Alsawafta, M., Simona Badilescu, Abhilash Paneri, Vo-Van Truong, Muthukumaram Packirisamy, 2011, Gold-Poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Films for Plasmonic Biosensing Applications, *Polymers*, 3, 1833-1848
- Amoli, B.M., Sarang Gumfekar, Anming Hu, Y. Norman Zhou and Boxin Zhao, 2012, Thiocarboxylate functionalization of silver nanoparticles: effect of chain length on the electrical conductivity of nanoparticles and their polymer composites, *J. Mater. Chem.*, 22, 20048-20056
- Amro, N.A., Kotra, L.P., K. Wadu-Mesthrige, A. Bulychev, S. Mobashery, G. Liu, 2000, High-resolution atomic force microscopy studies of the *Escherichia coli* outer membrane: structural basis for permeability, *Langmuir*, 16, 2789-2796
- Ang, T.S.A.W.T.P., W.S. Chin, 2004, Three-Dimensional Self-Assembled Monolayer (3D SAM) of n-Alkanethiols on Copper Nanoclusters, *J. Phys. Chem. B*, 108 (30) 11001-11010
- Anh, N.T.; Dang V. P., Nguyen N. D., Bui D. D, Nguyen Q. H., 2010, Synthesis of Alginate Stabilized Gold Nanoparticles by γ -Irradiation With Controllable Size Using Different Au^{3+} Concentration And Seed Particles Enlargement, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 405–408

- Anwar, J., U. Shafique, Waheed-uz-Zamana, R. Rehman *et al.*, 2015, Microwave chemistry: Effect of ions on dielectric heating in microwave ovens, *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 100–104
- Asharani, P.V., M.P. Hande, S. Valiyaveetil, 2009, Anti-proliferative activity of silver nanoparticles, *BMC Cell. Biol.*, 10, 65
- Aveyard, R., Binks, B. P., and Clint, J. H., 2003, Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100, 503-546
- Bai, J., Yaoxian Li, Jianshi Du, Shugang Wang, Jifu Zheng, Qingbiao Yang, Xuesi Chen, 2007, One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 106, 412–415
- Baker, C., A. Pradhan, L. Pakstis, D.J. Pochan, S.I. Shah, 2005, Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 5, 244-249
- Bao, Q.; Dun Zhang, Peng Qi, 2011, Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection, *J. Colloid Interface Sci.*, 360 (2), 463-470
- Bargeman, D.; Vanvoors. F, 1972, van der Waals Forces Between Immersed Particles, *J. Electroanal. Chem.*, 37, 45-52
- Bernardi, D.S.; Tatiana A. P., Naira R. M., Josiane B., Gisely S. V., Gustavo C. O., Pedro A. R., 2011, Formation and stability of oil-in-water nanoemulsions containing rice bran oil : in vitro and in vivo assessments, *Journal of Nanobiotechnology*, 9, 44
- Beurskens, P. T.; Blaauw, H. J. A.; Cras, J. A.; Steggerda, J., 1968, Preparation structure, and properties of bis(N,N-dibutyldithiocarbamate)gold(III) dihaloaurate(I), *J. Inorg.Chem.*, 7, 805-810
- Bijanzadeh, A. R., M. R. Vakili, R. Khordad, 2012, A study of the surface plasmon absorption band for nanoparticles, *International Journal of Physical Sciences*, 7 (12), 1943 - 1948
- Binks, B. P., S. O. Lumsdon, 2000, Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions, *Langmuir*, 16, 8622–8631
- Boca, S., Dumitrita Rugina, Adela Pintea, Nicolae Leopold, Simion Astilean, 2012, Designing Gold Nanoparticle-Ensembles as Surface Enhanced Raman Scattering Tags inside Human Retinal Cells, *Journal of Nanotechnology*, 2012, 1-10
- Bohren, C.F., D.R. Huffman, 1998, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, p. 275
- Brown, S.D., P. Nativo, J.-A. Smith, D. Stirling, P.R. Edwards, B. Venugopal, D.J. Flint, J.A. Plumb, D. Graham, N.J. Wheate, 2010, Gold nanoparticles for the improved anticancer drug delivery of the active component of oxaliplatin. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 4678-4684

- Brust, M.; Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman, 1994, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (7), 801-802
- Cai, W., Ting Gao, Hao Hong, Jiangtao Sun, 2008, Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, (1), doi:10.2147/NSA.S3788
- Carja, G.; Yoshikazu K., Akira N., Cristian D., Kiyoshi O., 2009, Nanosized silver-anionic clay matrix as nanostructured ensembles with antimicrobial activity, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 34, 534-539
- Carotenuto, G., Nicolais, L., 2004, Synthesis and characterization of gold-based mesoscopic additives for polymers, *Polym. Int.*, 53, 2009-2014.
- Castro, L., M. Luisa Blázquez, Jesús A. Muñoz, Felisa González, Camino García-Balboa, Antonio Ballester, 2011, Biosynthesis of gold nanowires using sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, 46, 1076-1082
- Catauro, M., M.G. Raucchi, G.F. De, A. Marotta, 2004, Antibacterial and bioactive silver-containing $\text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO} \times 2\text{SiO}_2$ glass prepared by sol-gel method. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 15, 831-837
- Chan, E., 2011, Preparation of Ca-alginate beads containing high oil content: Influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties, *Carbohydrate Polymers*, 84 (4), 1267-1275
- Chen, J., D. Wang, J. Xi, L. Au, A. Siekkinen, A. Warsen, Z. Li, H. Zhang, Y. Xia, X. Li, 2007, Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells, *Nano Lett.*, 7, 1318-1322
- Chen, J., Jing W., Xin Z., Yeling J., 2008, Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles by carboxymethyl cellulose sodium and silver nitrate, *Materials Chemistry and Physics*, 108, 2-3, 421-424
- Chen, P., Zhang X., Miao Z., Han B., An G., Liu Z., 2009, In-situ synthesis of noble metal nanoparticles in alginate solution and their application in catalysis, *J. Nanosci Nanotechnol.*, 9 (4), 2628-2633
- Chen, L., Huihui M., Kuangcai C., Hyeong-Rae C., Yong-Ill L., Dong-Jin Q., Jingcheng H., Hong-Guo L., 2011, Synthesis and assembly of gold nanoparticle-doped polymer solid foam films at the liquid/liquid interface and their catalytic properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 362 (1), 81-88
- Chithrani, B.D., S. Jelveh, F. Jalali, M. Van Prooijen, C. Allen, R.G. Bristow, R.P. Hill, D.A. Jaffray, 2010, Gold nanoparticles as a radiation sensitizer in cancer therapy, *Radiat. Res.*, 173, 719-728
- Chmielewská, E.; L. Sabová, H. Peterlik, A. Wu, 2011, Batch-wise adsorption, SAXS and microscopic studies of zeolite pelletized with biopolymeric alginate, *Braz. J. Chem. Eng.*, Vol.28, No.1
- Choi, Y., Myung-Jin Choi, Song-Hyun Cha, Yeong Shik Kim, Seonho Cho, Youmie Park, 2014, Catechin-capped gold nanoparticles: green synthesis,

- characterization, and catalytic activity toward 4-nitrophenol reduction, *Nanoscale Research Letters*, 9 (103), 1-8
- Cortie, M. B.; E. Van der lingen, 2002, Catalytic gold nano-particles, *Materials Forum*, 26, 1-14
- Crabtree, J.H., R.J. Burchette, R.A. Siddiqi, I.T. Huen, L.L. Hadnott, A. Fishman, 2003, The efficacy of silver-ion implanted catheters in reducing peritoneal dialysis related infections, *Perit. Dial. Int.*, 23, 368-374
- Danilczuk, M., A. Lund, J. Saldo, H. Yamada, J. Michalik, 2006, Conduction electron spin resonance of small silver particles, *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 189–91
- Das, S., P.A. Sreeram, A.K. Raychaudhuri, 2007, A method to quantitatively evaluate the Hamaker constant using the jump-into-contact effect in atomic force microscopy, *Nanotechnology*, 18, 035501
- Dastjerdi, R.; Majid M., 2010, A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79, 5–18
- Dávila-Ibáñez, A. B., Verónica Salgueirín o, 2013, Chemical and Kinetically Controllable Nucleation, Aggregation- Coalescence, and Ostwald Ripening Processes in the Synthesis of Magnetic Co–B Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 117, 4859–4865
- d’Ayala, Giovanna G., Mario M., Paola L., 2008, Marine Derived Polysaccharides for Biomedical Applications: Chemical Modification Approaches, *Molecules*, 13, 2069-2106
- Degen, P., D. C. Florian W., Sabine L., Michael P., Heinz R., Metin T., 2011, Effect of magnetic nanoparticles on the surface rheology of surfactant films at the water surface, *Soft Matter*, 7, 7655
- Dhumale, V. A., Gangwar, Rajesh K.; Datar, Suwarna S.; Sharma, Rishi B., 2012, Reversible Aggregation Control of Polyvinylpyrrolidone Capped Gold Nanoparticles as a Function of pH, *Materials Express*, 2 (4), 311-318
- Dibrov, P., J. Dzioba, K.K. Gosink, C.C Häse, 2002, Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag⁺ in *Vibrio cholerae*, *Antimicrob Agents Chemother*, 46, 2668-2670
- Dickerson, E.B. E.C. Dreaden, X.H. Huang, I.H. El-Sayed, H.H. Chu, S. Pushpanketh, J.F. McDonald, M.A. El-Sayed, 2008, Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice, *Cancer Lett.*, 269, 57–66
- Ding, P.; Wenxia L., Zhenhuan Z., 2011, Roles of short amine in preparation and sizing performance of partly hydrolyzed ASA emulsion stabilized by Laponite particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384, 150– 156
- Draget, K. I.; Bræk, G. S.; Smidsrød, O., 1994, Alginic acid gels : the effect of alginate chemical composition and molecular weight, *Carbohydr. Polym.*, 25, 31–38

- Dragieva, I., S. Stoeva, P. Stoimenov, E. Pavlikianov, K. Klabunde, 1999, Complex formation in solutions for chemical synthesis of nanoscaled particles prepared by borohydride reduction process, *Nanostruct. Mater.*, 12, 267-270
- Dubas, S. T.; Sirorat W., Pranut P., 2011, Tuning of the antimicrobial activity of surgical sutures coated with silver nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 380 (1–3), 25–28
- Dykman, L.A., V.A. Bogatyrev, B.N. Khlebtsov, N.G. Khlebtsov, 2005, A protein assay based on colloidal gold conjugates with trypsin, *Anal. Biochem.*, 341 (1), 16-21
- Dykman, L., N. Khlebtsov, 2012, Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2256–2282
- El-Mohdy, H. L. A., 2013, Radiation-induced degradation of sodium alginate and its plant growth promotion effect, *Arabian Journal of Chemistry*, xxx, xxx–xxx (<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.10.003>)
- Elumalai, E. K.; T. N. V. K. V. Prasad, P. C. Nagajyothi, E. David, 2011, A bird's eye view on Biogenic Silver nanoparticles and their applications, *Der Chemica Sinica*, 2 (2), 88-97
- Esumi, K.; A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe, 2000, Role of poly(amidoamine) dendrimers for preparing nanoparticles of gold, platinum, and silver, *Langmuir*, 16, 2604
- Eustis, S.; Mostafa A. El-Sayed, 2006, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209–217
- Fan, C., Wei Li, Shiju Zhao, Jian Chen, Xin Li, 2008, Efficient one pot synthesis of chitosan-induced gold nanoparticles by microwave irradiation, *Materials Letters*, Volume 62, Issue 20, Pages 3518–3520
- Faucher, E., Paola Nativo, Kate Black, John B. Claridge, Mhairi Gass, Simon Romani, Andrew L. Bleloch, Mathias Brust, 2009, In situ preparation of network forming gold nanoparticles in agarose hydrogels, *Chem. Commun.*, 6661–6663
- Fayaz, A.; K. Balaji, M. Girilal, P.T.Kalaichelvan, R. Venkatesan, 2009, Mycobased synthesis of silver nanoparticles and their incorporation into sodium alginate films for vegetable and fruit preservation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 6246-6252
- Fendler, Janos H.; 1998, *Nanoparticles and nanostructured films : preparation, characterization and applications*, Wiley-VCH, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto
- Frangioni, J.V., 2003, In vivo near-infrared fluorescence imaging, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 7, 626–634

- Frelichowska, J., M.-A. Bolzinger, J.-P. Valour, H. Mouaziz and J.P.Y. Chevalier, 2009, *International Journal of Pharmaceutics*, 368(), 7
- Frelichowska, J.; M.-A. Bolzinger, Yves C., 2010, Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(2), 348–356
- Frens, G., 1973, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, *Nature: Phys. Sci.*, 241, 20-22
- Frischknecht, Amalie L.; 2008, Forces between nanorods with end-adsorbed chains in a homopolymer melt, *The Journal Of Chemical Physics*, 128, 224902
- Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E., Halstead, B., Michael, D., Mingos, P., 1998. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.* 27, 213–224
- Gao, Z., Rongxin Su, Renliang Huang, Wei Qi, Zhimin He, 2014, Glucomannan-mediated facile synthesis of gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Nanoscale Research Letters*, 9, 404
- Garcia, M. A., J. de la Venta, P. Crespo, J. Llopis, S. Penadés, A. Fernández, and A. Hernando, 2005, Surface plasmon resonance of capped Au nanoparticles, *Physical Review B*, 72, 241403
- George, M., Abraham, T.E., 2006, Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan – a review, *J. Control Release*, 114, (1), pp. 1–14
- George, N., J. Faoagali, M. Muller, 1997, Silvazine (silver sulfadiazine and chlorhexidine) activity against 200 clinical isolates, *Burns*, 23, 493-495
- Gerbec, J.A., Donny Magana, Aaron Washington, Geoffrey F. Strouse, 2005, Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15791-15800
- Ghaedi, M.; Mehdi N. B., Syamak N. K., Shahdokht S., Reza S., Ali D., Simin S., 2012, Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study, *Materials Science and Engineering: C*, 32 (4), 725–734
- Ghannam, M. T., M. Y. E. Selim, 2009, Stability Behavior of Water-in-Diesel Fuel Emulsion, *Petroleum Science and Technology*, 27, 396–411
- Ghosh, P., G. Han, M. De, C.K. Kim, V.M. Rotello, 2008, Gold nanoparticles in delivery applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 60, 1307–1315
- Glaspell, G., Lindsay Fuoco, and M. Samy El-Shall, 2005, Microwave Synthesis of Supported Au and Pd Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation, *J. Phys. Chem. B*, 109, 37

- Gougeon, M.L., H. Lecoeur, A. Dulioust *et al.*, 1996, Programmed cell death in peripheral lymphocytes from HIV-infected persons: increased susceptibility to apoptosis of CD4 and CD8 T cells correlates with lymphocyte activation and with disease progression. *J. Immunol.*, 156, 3509-3520
- Grace, A. N.; K. Pandian, 2006, One pot synthesis of polymer protected gold nanoparticles and nanoprisms in glycerol, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 290, 138-142
- Greish, K., 2010, Enhanced permeability and retention (EPR) effect for anticancer nanomedicine drug targeting, *Methods Mol Biol.*, 624, 25-37
- Gu, Yongan; 2001, Experimental determination of the Hamaker constants for solid–water–oil systems, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 15 (11), doi:10.1163/15685610152599340
- Gutiérrez-Wing , C., R. Esparza , C. Vargas-Hernández, M. E. Fernández García and M. José-Yacamán, 2012, Microwave-assisted synthesis of gold nanoparticles self-assembled into self-supported superstructures, *Nanoscale*, 4, 2281-2287
- Guzmán, M. G.; Jean D., Stephan G., 2008, Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 43, 2008
- Hambleton, A.; F. Debeaufort, A. Bonnote, A. Voilley, 2009, Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound, *Food Hydrocolloids*, 23, 2116-2124
- Hamouda, T., A. Myc, B. Donovan, A. Shih, J.D. Reuter, J.R. Baker Jr, 2000, A novel surfactant nanoemulsion with a unique non-irritant topical antimicrobial activity against bacteria, enveloped viruses and fungi, *Microbiol Res.*, 156, 1 -7
- Han, S., Lin J, Zhou F, et al., 2000, Oligonucleotide-capped gold nanoparticles for improved atomic force microscopic imaging and enhanced selectivity in polynucleotide detection, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 279, 265–269
- He, P., M.W. Urban, 2005, Phospholipid-stabilized Au-nanoparticles, *Biomacromolecules*, 6, 1224-1225
- Heyraud, A., C. Gey, C. Leonard, C. Rochas, S. Girond, B. Kloareg, 1996, NMR spectroscopy analysis of oligoguluronates and oligomannuronates prepared by acid or enzymatic hydrolysis of homopolymeric blocks of alginic acid. Application to the determination of the substrate specificity of *Haliotis tuberculata* alginate lyase, *Carbohydr. Res.*, 289, 11–23
- Hirsch, L.R., N.J. Halas, J.L. West, 2005, Whole-blood immunoassay facilitated by gold nanoshell-conjugate antibodies, *Methods Mol. Biol.*, 303:101–111
- Hirsch, L.R., J.B. Jackson, A. Lee, *et al.*, 2003, A whole blood immunoassay using gold nanoshells, *Anal. Chem.*, 75, 2377–2381

- Ho, Y.T., B. Poinard, E.L.L. Yeo, J.C.Y. Kah, 2015, An instantaneous colorimetric protein assay based on spontaneous formation of a protein corona on gold nanoparticles, *Analyst*, 140, 1026-1036
- Hoppe, C. E., Massimo Lazzari, Iván Pardiñas-Blanco, M. Arturo López-Quintela, 2006, One-Step Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent, *Langmuir*, 22, 7027-7034
- Hoyme, U.B., 1993, Clinical significance of Crede's prophylaxis in Germany at present, *Infect. Dis. Obstet. Gynecol.*, 1, 32-36
- Hu, J., Xianglong Zhu, Hui Li, Zhenghuan Zhao, Xiaoqin Chi, Guoming Huang, Dengtong Huang, Gang Liu, Xiaomin Wang, Jinhao Gao, 2014, Theranostic Au Cubic Nano-aggregates as Potential Photoacoustic Contrast and Photothermal Therapeutic Agents, *Theranostics*, 4(5), 534-545
- Hu, J., Zhouping W., Jinghong L., 2007, Gold Nanoparticles With Special Shapes: Controlled Synthesis, Surface-enhanced Raman Scattering, and The Application in Biodetection, *Sensors*, 7, 3299-3311
- Hu, M., Jingyi Chen, Zhi-Yuan Li, Leslie Au, Gregory V. Hartland, Xingde Li, Manuel Marqueze, Younan Xia, 2006, Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1084-1094
- Hu, T., Chunxia Li, Xia Zhao, Guangsheng Li, Guangli Yu, Huashi Guan, 2013, Preparation and characterization of guluronic acid oligosaccharides degraded by a rapid microwave irradiation method, *Carbohydr. Res.*, 373, 53-58
- Hu, B., Shang-Bing Wang, Kan Wang, Meng Zhang and Shu-Hong Yu, 2008, Microwave-Assisted Rapid Facile "Green" Synthesis of Uniform Silver Nanoparticles: Self-Assembly into Multilayered Films and Their Optical Properties, *J. Phys. Chem. C*, 112 (30), 11169-11174
- Hu, W., H. Gu, J. Wang, Y. Li and Z. Wang, 2013, One-step synthesis of silica hollow particles in a W/O inverse emulsion, *Colloid Polym. Sci.*, 291 (11), 2697-2704
- Huang, X., Prashant K. Jain, Ivan H. El-Sayed, Mustafa A. El-Sayed, 2007, Gold nanoparticles : interesting optical properties and recent application in cancer diagnostic and therapy, *Nanomedicine*, 2 (5), 681 - 693
- Huang, X., P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, 2008, Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles, *Lasers Med. Sci.*, 23, 217-228
- Hussain, I., M. Brust, A.J. Papworth, A.I. Cooper, 2003, Preparation of acrylate stabilized gold and silver hydrosols and gold-polymer composite films, *Langmuir*, 19, 4831-4835
- Illingworth, B., R.W. Bianco, S. Weisberg, 2000, In vivo efficacy of silver-coated fabric against *Staphylococcus epidermidis*, *J. Heart Valve. Dis.*, 9, 135-141

- Iravani, S.; 2011, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, www.rsc.org/greenchem
- Jain, P.K., X.H. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, 2008, Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, *Sens. Biol. Med. Acc. Chem. Res.*, 41,1578–1586
- Janardhanan, R.; Murugan K., Neha H., Tata N. R., 2009, Synthesis and surface chemistry of nano silver particles, *Polyhedron*, 28, 2522–2530
- Jaouen, V.; Roberta B., David L., Nathalie S., Thibaud C., 2010, *In situ* growth of gold colloids within alginate films, *Nanotechnology*, 21, doi: 10.1088/0957-4484/21/18/185605
- Jiang, H., Kyoung-sik Moon, Z. Zhang, S. Pothukuchi, C.P. Wong, 2006, Variable frequency microwave synthesis of silver nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 117–124
- Jiang, Z.L., Zhong Wei Feng, Xing Can Shen, 2001, Microwave Synthesis of Au Nanoparticles with the System of AuCl₄-CH₃CH₂OH, *Chinese Chemical Letters*, 12, 6, 551–554
- Jin, R., He X, Wang K, *et al.* 2007, Characterization of different sequences of DNA on si substrate by atomic force microscopy and gold nanoparticle labeling. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 418–423
- Jung, L. S.; Campbell, C. T.; Chinowsky, T. M.; Mar, M. N.; Yee, S. S. 1998, Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films, *Langmuir*, 14, 5636-5648
- Kah, J.C., Kho KW, Lee CG, *et al.* 2007, Early diagnosis of oral cancer based on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles, *Int. J. Nanomedicine*, 2:785–798
- Kang, H-A; Gyu-Jong J., Moo-Yeal L., Ji-Won Y., 2002, Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 77, 205-210
- Kappe, C., 2005. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim
- Karimi, H., S. Mousavi, B. Sadeghian, 2012, Silver nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of methyl orange, *Indian Journal of Science and Technology*, 5 (3)
- Kawaguchi, T., Dhesingh Ravi Shankaran, Sook Jin Kim, Kiyoshi Matsumoto, Kiyoshi Toko, Norio Miura, 2008, Surface plasmon resonance immunosensor using Au nanoparticle for detection of TNT, *Sensors and Actuators B*, 133, 467–472
- Keiko, N., 2003, Effect of sodium chloride on the sample temperature and absorbed energy during microwave cooking, *J. Hom. Econ. Jpn.*, 54, 351–356

- Khan, S. S.; Amitava M., N. Chandrasekar, 2011, Studies on interaction of colloidal silver nanoparticles (SNPs) with five different bacterial species, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87 (1), 129-138
- Khare, M.D., S.S. Bukhari, A. Swann, P. Spiers, I. McLaren, J. Myers, 2007, Reduction of catheter-related colonisation by the use of a silver zeolite-impregnated central vascular catheter in adult critical care, *J. Infect.*, 54, 146-150
- Kim, J.S., E. Kuk, K.N. Yu *et al.*, 2007, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 3, 95– 101
- Kim, Y.-G.; S.-K. Oh, R.M. Crooks, 2004, Preparation and characterization of 1-2 nm dendrimer encapsulated gold nanoparticles having very narrow size distributions, *Chem. Mater.*, 16, 167-172
- Klein, J., Stock, J., and Vorlop, K. D., 1983, Pore-Size and Properties of Spherical Ca-Alginate Biocatalysts., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 18 (2), 86-91
- Kluth, G. J., Carlo Carraro, and Roya Maboudian, 1999, Direct observation of sulfur dimers in alkanethiol self-assembled monolayers on Au.111., *Physical Review B*, 59 (16)
- Ko, C. H.; Jung G. P., Ji C. P., Hyunjoon S., Sang-Sup H., Jong-Nam K., 2007, Surface status and size influences of nickel nanoparticles on sulfur compound adsorption, *Applied Surface Science*, 253 (13), 5864-5867
- Kreibig, U., M. Vollmer, 1995, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, New York, p. 335
- Krishnakumar, V., R. J. Xavier, 2004, FT Raman and FTIR spectral studies of 3-mercapto-1,2,4-triazole, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 709-714
- Kubowicz, S.; Daillant J., Dubois M., Delsanti M., Verbavatz J. M., Möhwald H., 2010, Mixed-monolayer-protected gold nanoparticles for emulsion stabilization, *Langmuir*, 26 (3), 1642-1648
- Kumar, R.; Thomas N. A., Surendra K. J., 2012, Silver nano particles impregnated alumina for the removal of strontium(II) from aqueous solution, *Adv. Mat. Lett.*, 3 (6), 507-510
- Kvítek, L.; Aleš P., Jana S., Milan K., Renata V., Robert P., Mirka H., Radek Z., 2008, Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs), *J. Phys. Chem. C*, 112 (15), 5825–5834
- Lara, H.H., N.V. Ayala-Nuñez, L. Ixtapan-Turrent, C. Rodriguez-Padilla, 2010, Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 26, 615-621
- Larson-Smith, K.; Danilo C. P., 2011, Scalable synthesis of self-assembling nanoparticle clusters based on controlled steric interactions, *Soft Matter*, 7, 5339

- Larson-Smith, K.; Danilo C. P., 2012, Pickering Emulsions Stabilized by Nanoparticle Surfactants, *Langmuir*, 28, 11714-11724
- Laudenslager, M. J.; Schiffman, J. D., Schauer, C. L., 2008, Carboxymethyl chitosan as a matrix material for platinum, gold, and silver nanoparticles, *Biomacromolecules*, 9 (10), 2682-2685
- Lee, H., Kyuri Lee, In Kyoung Kim, Tae Gwan Park, 2008, Synthesis, characterization, and in vivo diagnostic applications of hyaluronic acid immobilized gold nanoprobe, *Biomaterials*, 29, 4709-4718
- Levine, S., Bowen, B. D., and Partridge, S. J., 1989, Stabilization of Emulsions by Fine Particles. 1. Partitioning of Particles between Continuous Phase and Oil-Water Interface, *Colloids and Surfaces*, 38, 325-343
- Lezehari, M.; Jean-Philippe B., Michel B., Omar B., 2010, Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366 (1-3), 88-94
- Li, Cai-Fu Z.; Shui-Yan W., Jun F., Xu-Sheng, 2008, Interactions between Brij Surfactants and Laponite Nanoparticles and Emulsions Stabilized by Their Mixtures, *Acta Chim. Sinica*, 66 (21), 2313-2320
- Li, P.C., C.W. Wei, C.K. Liao, *et al.* 2007, Photoacoustic imaging of multiple targets using gold nanorods. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, 54, 1642-1647
- Li, T., Huarong Liu, Lai Zeng, Weifeng Miao, Ying Wu, 2011, Study of emulsion polymerization stabilized by amphiphilic polymer nanoparticles, *Colloid Polym. Sci.*, 289, 1543-1551
- Liang, X.; Zhou-jun Wang, Chang-jun Liu, 2010, Size-Controlled Synthesis of Colloidal Gold Nanoparticles at Room Temperature Under the Influence of Glow Discharge, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 124-129
- Lide, D.R. 2001, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA
- Lin, Shihong; Mark R. Wiesner, 2012, Theoretical investigation on the interaction between a soft particle and a rigid surface, *Chem. Eng. J.*, 191, 297
- Liu, Li; Jian Zhang, Chenglin Wu, Hanying Zhao, 2008, Surface-Active Gold Nanoparticles with Mixed Polymer Brushes as Surfactants in the Preparation of Polystyrene Colloid Particles, *Macromolecular Rapid Communications*, 29 (1), 45-51
- Liu, X., Dai Q, Austin L, *et al.*, 2008, A one-step homogeneous immunoassay for cancer biomarker detection using gold nanoparticle probes coupled with dynamic light scattering, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2780-2782
- Liu, Y.; Shimou Chen, Lei Zhong, Guozhong Wu, 2009, Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 251-255

- Loo, C., A. Lowery, N.J. Halas, J. West, R. Drezek, 2005, Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy, *Nano Lett.*, 5, 709–711
- Lu, K., 2008, Theoretical analysis of colloidal interaction energy in nanoparticle suspensions, *Ceramics International*, 34, 1353–1360
- Lu, L., R.W. Sun, R. Chen, C.K. Hui, C.M. Ho, J.M. Luk, G.K. Lau, C.M. Che, 2008, Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication, *Antivir. Ther.*, 13, 253-262
- Mahmoodi, N. M.; Bagher H., Mokhtar A., Hajir B., 2011, Preparation, characterization and dye adsorption properties of biocompatible composite (alginate/titania nanoparticle), *Desalination*, 275, 1–3, 93–101
- Manson, J., Dhiraj Kumar, Brian J. Meenan, Dorian Dixon, 2011, Polyethylene glycol functionalized gold nanoparticles : the influence of capping density on stability in various media, *Gold Bull.*, 1-7
- Manz, C., Lee Williams, Ray Mohseni, Eugene Zlotnikov, Aleksey Vasiliev, 2011, Dispersibility of organically coated silver nanoparticles in organic media, *Colloid and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 385, 201-205
- Marin, M.L., Katherine L. McGilvray, Juan C. Scaiano, 2008, Photochemical Strategies for the Synthesis of Gold Nanoparticles from Au(III) and Au(I) Using Photoinduced Free Radical Generation, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (49), 16572-16584
- Marku, D., M. Wahlgren, M. Rayner, M. Sjöo, A. Timgren, 2012, International Journal of Pharmaceutics, 428(), p. 1
- Mason, T.G., S.M.Graves, J.N.Wilking, M.Y.Lin, 2006, Extreme emulsification: formation and structure of nanoemulsions, *Condensed Matter Physics*, 9, 1(45), 193–199
- Medley, C.D., J.E. Smith, Z. Tang, *et al.*, 2008, Gold nanoparticle-based colorimetric assay for the direct detection of cancerous cells, *Anal. Chem.*, 80, 1067–1072
- Meleson K., Graves S., Mason T.G., 2004, Formation of Concentrated Nanoemulsions by Extreme Shear, *Soft Materials*, 2, 109 - 123
- Metaxas, A., 1996, Foundations of Electroheat: A Unified Approach, John Wiley and Sons, United States
- Mie, G., 1908, Contribution to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, *Ann. Phys.*, 25, 377-445
- Miyoshi, H.; Hideki O., Keisuke S., Naho O., Hiroki K., 2010, Characterization and photochemical and antibacterial properties of highly stable silver nanoparticles prepared on montmorillonite clay in n-hexanol, *J. Colloid Interface Sci.*, 345, 433–441
- Moores, A., Frédéric Goettmann, 2006, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New J. Chem.*, 30, 1121–1132

- Moreno-Atanasio, Roberto; Simon J. Antony, Richard A. Williams, 2009, Influence of interparticle interactions on the kinetics of *self-assembly* and mechanical strength of nanoparticulate aggregates, *Particuology*, 7, 106–113
- Motshekga, S.C., Sreejarani K. Pillai, Suprakas Sinha Ray, Kalala Jalama, Rui.W. M. Krause, 2012, Recent Trends in the Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes and Their Applications, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-15
- Nadagouda, M.N., T.F. Speth, R.S. Varma, 2011, Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanostructures, *Acc. Chem. Res.*, 44 (7), 469–478
- Ngah, W. S. W.; S. Fatinathan, 2008, Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads, *Chem. Eng. J.*, 143 (1–3), 62–72
- Nikfarjam, N., N.T. Qazvini, Y. Deng, 2014, Cross-linked starch nanoparticles stabilized Pickering emulsion polymerization of styrene in w/o/w system *Colloid Polym. Sci.*, 292 (3), 599-612
- Nishioka, M.; Masato M., Haruki K., Hidekazu K., Koichi S., Toshishige M. S., 2011, Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system, *Nanoscale*, 3, 2621-2626
- Norman, R.S., J.W. Stone, A. Gole, C.J. Murphy, T.L. Sabo-Attwood, 2008, Targeted photothermal lysis of the pathogenic bacteria, *Pseudomonas aeruginosa*, with gold nanorods, *Nano Lett.*, 8, 302–306
- Noroozi, M.; Azmi Z., Mohd M. M., Zaidan Abd W., Alam A., 2012, Green Formation of Spherical and Dendritic Silver Nanostructures under Microwave Irradiation without Reducing Agent, *Int. J. Mol. Sci.*, 13, 8086-8096
- Okada, M.; Hayata M., Syuji F., Yoshinobu N., Tsutomu F., 2012, Formation of Pickering Emulsions Stabilized via Interaction between Nanoparticles Dispersed in Aqueous Phase and Polymer End Groups Dissolved in Oil Phase, *Langmuir*, 28, 9405–9412
- Olenin, A. Y.; G. I. Romanovskaya, Y. A. Krutyakov, S. Yu. Vasileva, A. A. Kudrinskii, G. V. Lisichkin, 2009, Synthesis and adsorption and luminescence properties of hydrophobic silver nanoparticles in the presence of pyrene, *J. Anal. Chem.*, 64 (1), 26-30
- Orendorff, C. J., Murphy, C. J., 2006, Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3990–3994
- Oyelere, A.K., P.C. Chen, X. Huang, *et. al.* 2007, Peptide-conjugated gold nanorods for nuclear targeting, *Bioconjug. Chem.*, 18, 1490–1497
- Ozay, O.; Nahit A., Erk I., Nurettin S., 2011, Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (3), 1998-2006

- Pal, A., Kunio Esumi, Tarasankar Pal, 2005, Preparation of nanosized gold particles in a biopolymer using UV photoactivation, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 288, Issue 2, Pages 396-401
- Pal, A., Kunio E., 2007, Photochemical synthesis of biopolymer coated Au core - Ag shell type bimetallic nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7 (6), 2110-2115
- Pal, S., Y.K. Tak, J.M. Song, 2007, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 1712-1720
- Pandey, S.; Gopal K. G., Karuna K. N., 2012, Green synthesis of biopolymer-silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection, *Int. J. Biological Macromolecules*, 51 (4), 583-589
- Park, H. H.; Xin Z., Yong-June C., Hyung-Ho P., Ross H. H., 2011, Synthesis of Ag Nanostructures by Photochemical Reduction Using Citrate-Capped Pt Seeds, *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1-8
- Park, Y.; Y. N. Hong, A. Weyers, Y. S. Kim, R.J. Linhardt, 2011a, Polysaccharides and phytochemicals: a natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles, *IET Nanobiotechnol.*, 5 (3), 69-78
- Park, H. G.; Tae W. K., Myeong Y. C., Ik-Keun Y., 2007, Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics, *Process Biochemistry*, 42 (10), 1371-1377
- Patel, H. A.; Bajaj H. C., Jasra R. V., 2009, Synthesis of highly dispersed gold and silver nanoparticles anchored on surfactant intercalated montmorillonite, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9 (10), 5946-52
- Patungwasa, W., J. H. Hodak, 2008, pH tunable morphology of the gold nanoparticle produced by citrate reduction, *Materials Chemistry and Physics*, 108, 45-54
- Pawar, S. N., Kevin J. Edgar, 2012, Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications, *Biomaterials*, 33, 3279-3305
- Pereira, L.; Ana S., Helena C., Ana M. A., Paulo J.A. Ribeiro-Claro, 2003, Use of FTIR, FT-Raman and ¹³C-NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids, *Biomolecular Engineering*, 20, 223-228
- Pimpang, P., Supab Choopun, 2011, Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol, *Chiang Mai J. Sci.*, 38 (1), 31-38
- Pissuwan, D., Takuro Niidome, Michael B. Cortie, 2011, The forthcoming applications of gold nanoparticles in drug and gene delivery systems, *Journal of Controlled Release*, 149, 65-71
- Pissuwon, D., S.M. Valenzuela, M.C. Killingsworth, X. Xu, M.B. Cortie, 2007, Targeted destruction of murine macrophage cells with bioconjugated gold nanorods, *J. Nanopart. Res.*, 9, 1109-1124

- Polte, J., Robert Eler, Andreas F. Thünemann, Sergey Sokolov, T. Torsten Ahner, Klaus Rademann, Franziska Emmerling, Ralph Kraehnert, 2010, Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied *via in situ* Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution, *ACS Nano*, 4, 1076 – 1082
- Polte, J., Ahner, T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thunemann, A. F.; Kraehnert, R., 2010, Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled *in Situ* XANES and SAXS Evaluation. *J. Am. Chem. Soc.*, published online January 7, <http://dx.doi.org/10.1021/ja906506j>, 1296-1301
- Ponne, C., 1996, Interaction of electromagnetic energy with vegetable food constituents, Ph.D. Thesis. Technical University, Eindhoven
- Pranoto, Y.; V.M. Salokhe, S.K. Rakshit, 2005, Physical and antibacterial properties of alginate-based film incorporated with garlic oil, *Food Res. Int.*, 38, 267-272
- Primo, A.; Forneli A, Corma A, García H, 2012, From Biomass Wastes to Highly Efficient CO₂ Adsorbents: Graphitisation of Chitosan and Alginate Biopolymers, *ChemSusChem.*, doi: 10.1002/cssc.201200366
- Raghunandan, D., S. Basavaraja, B. Mahesh, S. Balaji, S. Y. Manjunath, A. Venkataraman, 2009, Biosynthesis of Stable Polyshaped Gold Nanoparticles from Microwave-Exposed Aqueous Extracellular Antimalignant Guava (*Psidium guajava*) Leaf Extract, *NanoBiotechnology*, 5, 1-4, 34-41
- Raghunandan, D., Bhat Ravishankar, Ganachari Sharanbasava, D. Bedre Mahesh, Vasanth Harsoor, Manjunath S. Yalagatti, M. Bhagawanraju, A. Venkataraman, 2011, Anti-cancer studies of noble metal nanoparticles synthesized using different plant extracts, *Cancer Nano*, 2, 57–65
- Rakhshae, R., 2011, Rule of Fe⁰ nano-particles and biopolymer structures in kinds of the connected pairs to remove Acid Yellow 17 from aqueous solution: Simultaneous removal of dye in two paths and by four mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 197, 144– 152
- Ravikumar, Chettiannan; Santosh Kumar, Rajdip Bandyopadhyaya, 2012, Aggregation of dextran coated magnetic nanoparticles in aqueous medium: Experiments and Monte Carlo simulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 403, 1-6
- Rayner, M.; Malin S., Anna T., Petr D., 2012, Quinoa starch granules as stabilizing particles for production of Pickering emulsions, *Faraday Discuss.*, 158, 139-155
- Rehm, Bernd H. A., 2009, *Alginates: Biology and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, DOI : 10.1007/978-3-540-92679-5
- Reis, C. P.; R. J. Neufeld, A. J. Ribiero, F.Veiga, 2006, Design of Insulin-loaded alginate nanoparticle : influence of the calcium ion on polymer gel matrix properties, *CI&CEQ*, 12 (1) 47-52

- Remediakis, I.N.; Nuria L., Jens K. N., 2005, CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies, *Appl. Catalysis A: General*, 291, 13–20
- Ruparelia, J.P., A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, 2008, Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomater.*, 4, 707-716
- Sacanna, S., W. K. Kegel, and A. P. Philipse, 2007, Thermodynamically Stable Pickering Emulsions, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (15), 1 – 4
- Saha, S.; Pal, A., Kundu, S., Basu, S., Pal, T., 2010, Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction, *Langmuir*, 26 (4), 2885–2893
- Saifuddin, N.; C.Y. Nian, L.W. Zhan and K.X. Ning, 2011, Chitosan-silver Nanoparticles Composite as Point-of-use Drinking Water Filtration System for Household to Remove Pesticides in Water, *Asian Journal of Biochemistry*, 6, 142-159
- Sakai, T.; Hiroto E., Kanjiro T., Hideki S., Masahiko A., 2009, Surfactant- and reducer-free synthesis of gold nanoparticles in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 347, 18–26
- Saleh, N.; Traian S., Kevin S., Gregory V. L., Krzysztof M., Robert D. T., 2005, Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Highly Charged Polyelectrolyte-Grafted Silica Nanoparticles, *Langmuir*, 21, 9873-9878
- Sandhyarani, T.P.N., 2000, Crystalline Solids of Alloy Clusters., *Chem. Mater.*, 12(6) 1755-1761
- Schnepf, Z.; Simon R. H., Martin J. H., Stephen M., 2011, A flexible one-pot route to metal/metal oxide nanocomposites, *Green Chemistry*, 13, 272
- Seredych, M.; Svetlana B., Robert P., Teresa J. B., 2010, Interactions of NO₂ and NO with Carbonaceous Adsorbents Containing Silver Nanoparticles, *Langmuir*, 26 (12), 9457–9464
- Sergeev, G.B., 2001, Nanochemistry of metals, *Russian Chemical Reviews*, 70 (10) 809 - 825
- Shahverdi, A.R., A. Fakhimi, H.R. Shahverdi, S. Minaian, 2007, Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, *Nanomedicine*, 3, 168-171
- Shameli, K.; Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Y., Nor Azowa I., Yadollah G., Sajjad S., 2010, Synthesis of silver/montmorillonite nanocomposites using γ -irradiation, *Int. J. Nanomed.*, 5, 1067–1077
- Shameli, K.; Mansor Bin Ahmad, Mohsen Z., Wan Md Zin Wan Y., Abdolhossein R., Nor Azowa I., 2011, Synthesis of silver nanoparticles in montmorillonite and their antibacterial behavior, *Int. J. Nanomed.*, 6, 581–590

- Shameli, K.; Mansor Bin Ahmad, Mohsen Z., Wan Md Zin Wan Y., Nor Azowa I., 2011a, Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity, *Int. J. Nanomed.*, 6: 331–341
- Sharma, V. K.; Ria A. Y., Yekaterina L., 2009, Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 145, 83–96
- Sharma, S.; Pallab S., Arun C., Siddhartha S. G., 2012, Fabrication of antibacterial silver nanoparticle—sodium alginate—chitosan composite films, *RSC Adv.*, 2, 5837-5843
- Shchukin, D. G.; Helmuth M., 2006, Sonochemical nanosynthesis at the engineered interface of a cavitation microbubble, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 3496–3506
- Shen, M.; D. Yu-kou, R. Hui-Lin, L. Jin-Ru, J. Long, 2005, Preparation of hydrophobic gold nanoparticles with safe organic solvents by microwave irradiation method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 257-258, 439-443
- Shintaro, A.; Yoshimura T., Esumi K., 2005, Antioxidant activity of noble metal (gold, platinum)-biopolymer nanocomposites, *Shikizai kyokaishi*, 78 (3), 112-121
- Sivaraman, S. K., Iniyan Elango, Sanjeev Kumar and Venugopal Santhanam, 2009, A green protocol for room temperature synthesis of silver nanoparticles in seconds, *Current Science*, 97 (7), 1055 -1059
- Soisuwan, S., Warangkana Warisnoicharoen, Kriengsak Lirdpramongkol, Jisnuson Svasti, 2010, Eco-Friendly Synthesis of Fucoidan-Stabilized Gold Nanoparticles, *American Journal of Applied Sciences*, 7 (8), 1038-1042
- Soltani, N., Elias Saion, Mohd Zobir Husseina, Afarin Bahrami, Kazem Naghavib, Robiah bt. Yunus, 2012, Microwave irradiation effects on hydrothermal and Polyol synthesis of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, 9 (6), 265 - 274
- Son, H., H. Kim, G. Lee, J. Kim and W. Sung, 2014, *Korean J. Chem. Eng.*, 31 (), p. 338
- Sondi, I., B. Salopek-Sondi, 2004, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.*, 275, 177–182
- Sperling, R. A.; Pilar R. G., Feng Z., Marco Z., Wolfgang J. P., 2008, Biological applications of gold nanoparticles, Biological applications of gold nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1896
- Srivastava, V. C.; Indra D. M., Indra M., 2007, Multicomponent Adsorption Study of Metal Ions onto Bagasse Fly Ash Using Taguchi's Design of Experimental Methodology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5697-5706

- Streszewski, B., Wiktor Jaworskia, Krzysztof Paclawskia, Edit Csapob, Imre Dekany, Krzysztof Fitzner, 2012, Gold nanoparticles formation in the aqueous system of gold(III) chloride complex ions and hydrazine sulfate—Kinetic studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 397, 63–72
- Sugihara, K., K. Shimazu, and K. Uosaki, Electrode potential effect on the surface pK(a) of a self-assembled 15-mercaptohexadecanoic acid monolayer on a gold/quartz crystal microbalance electrode, *Langmuir*, 16 (2000) 7101-7105
- Suksamran, T.; Praneet O., Theerasak R., Tanasait N., Uracha R., Pitt S., 2009, Biodegradable alginate microparticles developed by electrohydrodynamic spraying techniques for oral delivery of protein, *Journal of Microencapsulation*, 26 (7), 563–570
- Sumesh, E.; M. S. Bootharaju, Anshup, T. Pradeep, 2011, A practical silver nanoparticle-based adsorbent for the removal of Hg²⁺ from water, *J. Hazard. Mater.*, 189 (1-2), 450-7
- Sun, K.; Jingxia Qiu, Jiwei Liu, Yuqing Miao, 2009, Preparation and characterization of gold nanoparticles using ascorbic acid as reducing agent in reverse micelles, *Journal of Materials Science*, 44:754–758
- Tang, A.W., S.C. Qu, K. Li, Y.B. Hou, F. Teng, J. Cao, Y.S. Wang, Z.G. Wang, 2010, One-pot synthesis and self-assembly of colloidal copper(I) sulfide nanocrystals, *Nanotechnology*, 21, 285602
- Tang, A., Shengchun Qu, Yanbing Hou, FengTeng, Yongsheng Wang, Zhanguo Wang, 2011, One-pot synthesis, optical property and self-assembly of monodisperse silver nanospheres, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1956–1962
- Tanweer, F., J. Hanif, 2008, Re: Silver nitrate cauterisation, does concentration matter?, *Clin. Otolaryngol.*, 33, 503-504
- Tao, A. R., Susan Habas, Peidong Yang, 2008, Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals, *Small*, 4, 310 – 325
- Tatchev, D., A. Hoell, M. Eichelbaum, K. Rademann, 2011, X-Ray-Assisted Formation of Gold Nanoparticles in Soda Lime Silicate Glass: Suppressed Ostwald Ripening, *Physical Review Letter*, 106, 085702, DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.085702
- Timgren, A.; Marilyn R., Malin S., Petr D., 2011, Starch particles for food based Pickering emulsions, *Procedia Food Science*, 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11), 1, 95–103
- Tiwari, P. M.; Komal V., Vida A. D., Shree R. S., 2011, Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications, *Nanomaterials*, 1, 31-63
- Toisawa, K., Yamato Hayashi and Hirotsugu Takizawa, 2010, Synthesis of Highly Concentrated Ag Nanoparticles in a Heterogeneous Solid-Liquid

- System under Ultrasonic Irradiation, *Materials Transactions*, 51 (10) 1764 to 1768
- Tsutsui, Y., Tomokatsu Hayakawa, Go Kawamura, Masayuki Nogami, 2011, Tuned longitudinal surface plasmon resonance and third-order nonlinear optical properties of gold nanorods, *Nanotechnology*, 22, 275203
- Turkevitch, J.; Stevenson, P.C., Hillier J., 1951, Nucleation and Growth Process in the Synthesis of Colloidal Gold, *Discuss., Faraday Soc.*, 11, 55-75
- Tzoumaki, M. V.; Thomas M., Vassilios K., Costas G. B., 2011, Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles, *Food Hydrocolloids*, 25, 1521 – 1529
- Uehara, N., 2010, Polymer-functionalized Gold Nanoparticles as Versatile Sensing Materials, *Analytical Sciences*, 26, 1219 – 1228
- Vaks, V.L., G.A. Domrachev, Y.L. Rodygin, D.A. Selivanovskii, E.I. Spivak, 1994, Dissociation of water by microwave radiation, *Radiophys. Quantum Electron*, 37, 85-88
- Valodkar, M., Padamanabhi S.N., Ravirajsinh N. J., Menaka C.T., Ranjitsinh V. D., Sonal T., 2011, Euphorbiaceae latex induced green synthesis of non-cytotoxic metallic nanoparticle solutions: A rational approach to antimicrobial applications, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 384 (1-3), 337-344
- Vargas-Hernandez, C., M.M. Mariscal, R. Esparza, M.J. Yacaman, 2010, A synthesis route of gold nanoparticles without using a reducing agent, *Applied Physics Letters*, 96 (21)
- Vasileva, P.; B. Donkova, I. Karadjova, C. Dushkin, 2011, Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 382 (1-3), 203-210
- Verma, V. C., Santosh K Singh, Ravindra Solanki, Satya Prakash, 2011, Biofabrication of Anisotropic Gold Nanotriangles Using Extract of Endophytic *Aspergillus clavatus* as a Dual Functional Reductant and Stabilizer, *Nanoscale Res. Lett.*, 6, 16
- Vijayakumar, G.; R.Tamilarasan, M. Dharmendirakumar, 2012, Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3 (1), 157-170
- von Maltzahn, G., J.H. Park, A. Agrawal, N.K. Bandaru, S.K. Das, M.J. Sailor, S.N. Bhatia, 2009, Computationally guided photothermal tumor therapy using long circulating gold nanorod antennas, *Cancer Res.*, 69, 3892–3900
- Wang, J., Hong-Bin Yao, Dian He, Chuan-Ling Zhang, Shu-Hong Yu, 2012, Facile Fabrication of Gold Nanoparticles-Poly(vinyl alcohol) Electrospun Water-Stable Nanofibrous Mats: Efficient Substrate Materials for Biosensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (4), 1963–1971

- Wang, S.; Kun Qian, XingZhen Bi, Weixin Huang, 2009, Influence of Speciation of Aqueous H₂AuCl₄ on the Synthesis, Structure, and Property of Au Colloids, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 6505–6510
- Wang, X., Rachel A. Caruso, 2011, Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 20
- Wang, X., Caroline E. Egan, Meifang Zhou, Kathryn Prince, David R. G. Mitchell and Rachel A. Caruso, 2007, Effective gel for gold nanoparticle formation, support and metal oxide templating, *Chem. Commun.*, 3060–3062
- Wang, Y., Qian W, Tan Y, *et al.*, 2008, A label-free biosensor based on gold nanoshell monolayers for monitoring biomolecular interactions in diluted whole blood, *Biosens. Bioelectron.*, 23,1166–1170
- Wasikiewicz, J. M., Fumio Yoshii, Naotsugu Nagasawa, Radoslaw A. Wach, Hiroshi Mitomo, 2005, Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods, *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 287–295
- Wasikiewicz, J. M., Stephen G. Yeates, 2013, “Green” molecular weight degradation of chitosan using microwave irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 863-867
- Wei, Z.; Chaoyang W., Shengwen Z., Hao L., Zhen T., 2012, Chitosan nanoparticles as particular emulsifier for preparation of novel pH-responsive Pickering emulsions and PLGA microcapsules, *Polymer*, 53, 1229-1235
- Wong, T. W., Lai Wah Chan, Shyan Bin Kho, Paul Wan Sia Heng, 2005, Aging and microwave effects on alginate/chitosan matrices, *Journal of Controlled Release*, 104, 461–475
- Wu, S.; Jing S., Jintang H., Yeping W., Zhoushun Z., Yanlei H., Wenxuan W., Wenhao H., Keyi W., Qijin Z., 2010, Ag nanoparticle/azopolymer nanocomposites: In situ synthesis, microstructure, rewritable optically induced birefringence and optical recording, *Polymer*, 51 (6), 1395-1403
- Xie, P., X. Ge, B. Fang, Z. Li, Y. Liang, C. Yang, 2013, Pickering emulsion polymerization of graphene oxide-stabilized styrene, *Colloid Polym. Sci.*, 291 (7), 1631-1639
- Xu, G.; Xueliang Q., Xiaolin Q., Jianguo C., 2011, Preparation and Characterization of Nano-silver Loaded Montmorillonite with Strong Antibacterial Activity and Slow Release Property, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27 (8), 685-690
- Yadla, S.V.; V. Sridevi, M.V.V. Chandana L., 2012, A Review on Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution, *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D.*, 2 (3), 1585-1593.
- Yamada, T., Yamato Hayashi and Hirotsugu Takizawa, 2010, Synthesis of Carbon Nanotube/Silver Nanocomposites by Ultrasonication, *Materials Transactions*, 51 (10) 1769-1772

- Yamanaka, M., K. Hara, J. Kudo, 2005, Bactericidal actions of a silver ion solution on *Escherichia coli*, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis, *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 7589-7593
- Yang, J., J. Pan, 2012, Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles by sodium alginate and their applications in surface-enhanced Raman scattering and catalysis, *Acta Materialia*, 60 (12), 4753–4758
- Yehezkeili, O.; Ran T-V., Sara R., Itamar W., 2011, Nano-engineered Flavin-Dependent Glucose Dehydrogenase/Gold Nanoparticle-Modified Electrodes for Glucose Sensing and Biofuel Cell Applications, *ACS Nano*, 5(3), 2385–2391
- Yen, H.J., S.H. Hsu, C.L. Tsai, 2009, Cytotoxicity and immunological response of gold and silver nanoparticles of different sizes, *Small*, 5, 1553-1561
- Zhang, T., Andrew Davidson, Steven L. Bryant, Chun Huh, 2010, *Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery*, Society of Petroleum Engineers, SPE Improved Oil Recovery Symposium, 24-28 April 2010, Tulsa, Oklahoma, USA
- Zharov, V.P., K.E. Mercer, E.N. Galitovskaya, M.S. Smeltzer, 2006, Photo-thermal nanotherapeutics and nanodiagnostics for selective killing of bacteria targeted with gold nanorods, *Biophys. J.*, 90, 619–627
- Zhu, Y.; L.-H. Lu, J. Gao, Z.-G. Cui, B.P. Binks, 2012, Effect of trace impurities in triglyceride oils on phase inversion of Pickering emulsions stabilized by CaCO₃ nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, doi:10.1016/j.colsurfa.2012. 10.043
- Zoppe, J. O.; Richard A. V., Orlando J. R., 2012, Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes, *J. Colloid Interface Sci.*, 369, 202–209
- Zhang, H., A. Nikolov, D. Wasan, 2014, EOR Using Nanoparticle Dispersions: Underlying Mechanism and Imbibition Experiments *Energy Fuels*, 28 (5), 3002-3009
- Zhong, H.Z, Zhou, Y, Ye, M.F, He, Y.J, Ye, J.P, He, C, *et al.* 2008, Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals. *Chem. Mater.*, 20, 6434.

Lampiran 1 Panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Au pada berbagai konsentrasi AuCl_4^-

Tabel panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel pada konsentrasi alginat 0,75 %b/v

Konsentrasi AuCl_4^- (mM)	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0,10	520	0,121	6,035	90,5	1,170
0,20	527	0,279	5,641	100,0	0,692
0,30	529	0,376	5,912	98,3	3,762
0,40	533	0,490	9,530	99,0	7,393
0,50	524 614	0,771 0,410	11,310	98,1	20,200

Tabel panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel pada konsentrasi alginat 0,5 %b/v

Konsentrasi AuCl_4^- (mM)	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0,10	524	0,310	14,47	88,1	3,697
			81,95	2,9	21,920
			504,50	8,9	113,150
0,20	531	0,558	15,54	87,8	4,138
0,30	530	0,951	13,82	94,7	2,184
0,40	534	1,098	17,93	96,6	3,415
0,50	536	1,576	20,00	85,0	5,406

Lampiran 2 Panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta ukuran partikel untuk nanopartikel Au pada berbagai konsentrasi alginat pada konsentrasi $\text{AuCl}_4^- 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ pada pH 4-5

Konsentrasi alginat (%b/v)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0,10	0,123	539	76,54	98,5	41,170
0,15	0,399	536	30,20	97,4	29,630
0,25	0,417	534	15,29	99,5	13,800
0,50	0,467	535	10,20	98,7	4,337
0,75	0,504	527	7,38	98,6	3,849
1,00	0,161	523	4,24 24,71	94,8 4,6	0,911 7,637

Lampiran 3 Panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat pada berbagai variasi pH

Tabel panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel pada konsentrasi $\text{AuCl}_4^- = 0,20 \text{ mM}$, alginat $0,25 \text{ \%b/v}$

pH	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Width (nm)
2	0,194	542	381,60	91,1	162,900
4	0,783	536	19,74	97,7	24,770
6	0,283	527	8,50	99,3	4,590
8	0,507	524	5,46	92,3	1,057
10	0,179	524	4,83 13,23	80,3 19,3	0,948 3,350

Tabel panjang gelombang dan absorbansi puncak SPR serta hasil pengujian ukuran partikel pada konsentrasi $\text{AuCl}_4^- = 0,20 \text{ mM}$, alginat $0,375 \text{ \%b/v}$

pH	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
2	541	0,184	9,819	89,4	2,861
4	539	0,362	7,804	93,0	2,218
6	535	0,163	6,480	92,6	1,359
8	524	0,110	2,166	99,6	0,570
10	522	0,131	2,107	100,0	1,827
10*			40,810	100,0	6,533

* konsentrasi alginat = $0,075 \text{ \%v}$

Lampiran 4 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR dan hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Au pada berbagai variasi daya (konsentrasi AuCl_4^- awal = 4×10^{-4} M dan alginat awal = 0,75 %b/v)

Daya irradiasi (% dari total daya)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar spektra (nm)
30%	0,294	525	9,35	85,0	2,17
			40,58	5,0	11,03
			538,00	9,7	125,40
50%	0,424	524	7,83	92,7	1,71
			34,62	3,7	8,02
			320,50	3,6	71,45
80%	0,530	522	6,94	93,1	1,27
			35,94	3,1	7,65
			320,30	3,7	68,21
100%	0,820	521	6,19	92,7	1,48
			27,59	5,5	10,05
			173,90	1,8	65,80

Lampiran 5 Absorbansi dan panjang gelombang maksimum spektra SPR serta ukuran partikel untuk nanopartikel Au yang disintesis dengan alginat 0,5 %b/v pada pH 4 pada berbagai variasi waktu reaksi

Waktu reaksi (detik)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
30	0,266	534	20,97 232,80	71,7 25,2	8,11 11,93
60	0,353	535	13,83 149,10	84,3 13,5	4,21 104,70
90	0,488	541	9,33 80,97	95,0 4,4	3,02 51,69
120	0,706	543	4,44	99,9	7,39
150	0,841	543	14,35	99,1	33,17
180	1,128	543	11,31 411,20	98,3 0,9	20,20 127,10

Lampiran 6 Ukuran partikel alginat sebelum dan setelah irradiasi dengan gelombang mikro pada daya sebesar 30%, 50%, 80% dan 100% dari daya total

Daya (% dari daya total sebesar 800 W)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
30	25,83	27,3	4,25
	469,10	72,7	83,71
50	32,38	21,8	5,56
	446,10	78,2	82,25
80	27,47	48,2	5,10
	316,70	51,8	65,15
100	5,61	95,1	1,09
	28,38	3,8	6,14
	190,10	1,1	36,72

Lampiran 7 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta ukuran dan distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Au/alginat yang disintesis pada berbagai massa NaCl

$\text{AuCl}_4^- = 0,50 \text{ mM}$, alginat 0,075 %b/v, pH 4

konsentrasi NaCl (mM)	ukuran partikel (nm)	% jumlah	lebar puncak (nm)
0	70,88	97,3	45,83
0,50	63,17	100,0	21,22
4,27	27,01	100,0	8,75
8,55	12,68	99,9	2,76

$\text{AuCl}_4^- = 0,30 \text{ mM}$, alginat 0,375 %b/v, pH 10

massa NaCl (g)	absorbansi	Panjang gelombang (nm)	ukuran partikel (nm)	% volume	lebar puncak (nm)
0,00	0,743	510	6,77	79,7	2,33
0,25	0,477	518	7,19	97,8	4,75
0,50	0,524	517	10,66	94,5	3,54
1,00	0,635	525	12,57 49,41	78,8 14,9	3,36 25,18

Lampiran 8 Ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Au/alginat pada berbagai variasi waktu penyimpanan

Pengaruh konsentrasi alginat

Bulan ke-	alginat 0.05 %b/v	alginat 0.075 %b/v	alginat 0.125 %b/v	alginat 0.25 %b/v
1	225,3	60,54	14,06	15,84
2	530,9	76,54	30,58	
3				13,33
4				
5				14,16
6				
7				15,39
8				
9				19,20

Lampiran 9 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran untuk nanopartikel Ag (konsentrasi $\text{Ag}^+ 5 \times 10^{-4}$ M, pH 10) pada berbagai variasi konsentrasi alginat

Tabel panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR untuk nanopartikel Ag pada berbagai variasi konsentrasi alginat

Konsentrasi alginat (%b/v)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)
0,05	0,821	402
0,10	1,358	401
0,15	1,363	400
0,20	1,453	403
0,25	1,037	403
0,30	0,750	404
0,40	0,595	404
0,50	0,545	406

Tabel hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag pada berbagai konsentrasi alginat

Konsentrasi Alginat (%b/v)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0,05	5,66	91,9	1,54
	34,15	8,1	18,99
0,10	9,63	78,2	2,52
	44,01	21,2	23,25
0,15	1,78	99,4	1,20
0,20	5,75	94,3	2,86
	12,60	82,1	4,17
0,50	48,33	7,4	13,67
	140,40	9,4	45,54
1,00	10,69	48,1	2,80
	41,43	51,9	28,40

Lampiran 10 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag pada berbagai rasio volume Ag⁺/alginat (konsentrasi awal Ag⁺ = 10⁻² M, alginat = 0,15 %b/v, volume total 20 mL)

Rasio Ag/alginat	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0,25 : 5	-	-	169,00	23,6	36,92
	-	-	28,33	76,4	6,18
0,50 : 5	400	3,193	3,36	96,9	1,14
1,00 : 5	400	0,886	1,78	99,4	1,20
	431	0,432			
1,50 : 5	400	0,470	33,51	100,0	22,84
	464	0,474			
2,00 : 5	400	0,424	54,02	100,0	26,84
	501	0,208			

Lampiran 11 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada berbagai pH (konsentrasi Ag^+ $5,0 \times 10^{-4}$ M, alginat 0,15 %b/v)

pH	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
9,0	-	-	89,27	56,4	29,16
			220,80	43,6	64,96
9,5	-	-	18,49	50,1	6,24
			180,10	49,9	100,40
10,0	404	0,652	1,78	99,4	1,20
10,5			1,79	99,4	0,97
11,0	408	1,066	1,94	87,3	0,47
			9,14	12,7	10,04
12,0	402	3,882	2,95	100,0	3,73

Lampiran 12 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat pada beberapa variasi daya iradiasi

Tabel panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag (pada rasio volume Ag⁺/alginat 2:5)

% daya dari daya total (800 W)	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
30	-	-	82,03	100,0	53,51
50	404	3,315	54,02	100,0	19,47
80	401	3,892	18,24 172,20	72,8 27,2	6,66 109,00
100	399	3,975	9,55 47,38 142,6	88,9 6,9 4,1	3,39 17,43 59,26

Tabel panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag (pada rasio volume Ag⁺/alginat 1:5)

% daya dari daya total (800 W)	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
30	410	0,316	44,15	100,0	29,52
50	403	3,884	5,31 30,83	97,1 2,9	1,94 16,52
80	396	3,928	1,45 6,06	90,5 9,5	0,34 6,97
100	395	3,980	3,08	100,0	3,07

Lampiran 13 Panjang gelombang dan absorbansi spektra SPR serta hasil pengujian ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat 0,15 % b/v pada berbagai variasi waktu reaksi

Waktu (detik)	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
45	406	0,230	89,38 2615,00	90,3 9,7	41,77 376,00
60	401	0,777	3,20 21,82	97,0 3,0	0,91 28,99
75	402	1,046	1,08 5,09	93,7 6,3	0,30 5,12
90	402	1,106	2,09	100,0	2,52
105	402	1,154	2,48	100,0	2,76
120	403	1,233	2,94	100,0	3,02
135	401	1,366	5,43	100,0	4,95
150	402	1,406	6,64	100,0	6,00

Lampiran 14 Ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Ag yang disintesis dengan alginat dengan rasio volume 0,5 : 5 dan 1 : 5 pada berbagai variasi waktu penyimpanan

Tabel ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Ag pada rasio volume 0,5 : 5

Bulan ke-	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0	2,859	100,0	3,407
1	2,342	100,0	3,489
2	3,404	100,0	3,247
3	3,306	100,0	3,440
4	15,750	83,2	16,020

Tabel ukuran serta distribusi ukuran partikel untuk nanopartikel Ag pada rasio volume 1 : 5

Bulan ke-	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
0	5,433	100,0	4,951
1	7,668	93,6	2,036
2	10,670	96,9	10,290
3	17,720	90,9	5,388
4	18,180	89,7	16,780

Lampiran 15 Data hasil uji kestabilan nanopartikel Au/alginate dan Ag/alginate pada berbagai variasi pH dan konsentrasi alginate

Tabel ukuran partikel Au/alginate awal (setelah preparasi) dan setelah waktu penyimpanan 1 bulan, pada berbagai pH

pH	awal	setelah 1 bulan
2	55,20	78,25
4	22,49	27,88
6	12,09	13,43
8	4,33	5,83
10	2,82	4,13
12	9,12	11,86

Tabel ukuran partikel Ag/alginate awal (setelah preparasi) dan setelah waktu penyimpanan 1 bulan, pada berbagai pH

pH	awal	Setelah 1 bulan	selisih
10	2,63	3,37	0,74
11	7,31	10,70	3,39
12	1,38	2,55	1,17

Lampiran 16 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR serta ukuran dan distribusi partikel untuk nanokomposit Au/alginat yang dimodifikasi senyawa tiol

Variasi volume dodekanatiol, nanokomposit : Au/alginat/dodekanatiol

Volume dodekanatiol (mL)	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi
0,00	516,5	0,739
0,25	520,0	0,706
0,50	521,5	0,442
1,00	522,5	0,210

Variasi volume dodekanatiol, nanokomposit : Au/alginat/dodekanatiol

Volume dodekanatiol (mL)	Ukuran partikel (nm)	% jumlah	Lebar puncak (nm)
0,0	7,19	100,0	3,05
0,1	36,15	99,6	8,80
0,5	63,33	97,4	13,85
1,0	280,80	100,0	129,70

Variasi jenis nanokomposit, MUA = 0,0001g/25 mL, dodekanatiol 5%

Jenis nanokomposit	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)
Au/alginat	0,635	527,0
Au/alginat/MUA	1,008	534,5
Au/alginat/dodekanatiol	0,516	530,5
Au/alginat/MUA/dodekanatiol	0,409	530,5

Lampiran 17 Absorbansi dan panjang gelombang puncak SPR nanokomposit dalam sistem emulsi kloroform dalam air serta miscibility sistem tersebut. Volume koloid Au/alginat/MUA/dodekanatiol = 8 mL, rasio Au/alginat : MUA : dodekanatiol = 6 : 2 : 2

Volume CHCl ₃ (mL)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Bercampur/tidak
0,00	0,790	527	-
0,10	0,721	527	bercampur
0,20	0,641	528	bercampur
0,30	0,561	528	bercampur
0,40	0,561	528	bercampur
0,50	0,557	529	terbentuk lapisan yang terpisah
0,60	0,547	532	terbentuk lapisan yang terpisah
0,70	0,482	532	terbentuk lapisan yang terpisah

Lampiran 18 Data hasil pengujian turbidimetri untuk sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit pada berbagai konsentrasi MUA

Variasi konsentrasi MUA, nanokomposit : Au/alginat/MUA

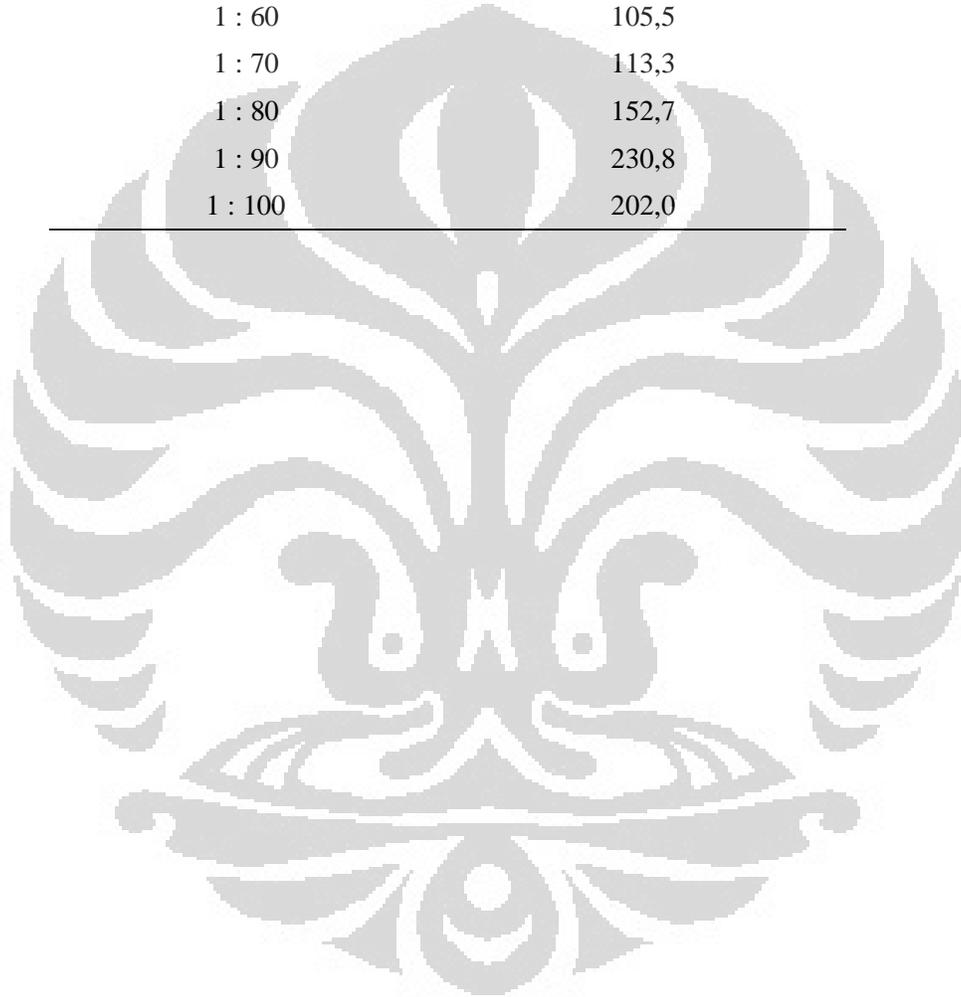
Konsentrasi MUA (g/25mL)	Turbiditas ((NTU)	Rata-rata
	84,4	
0,0002	86,6	83,87
	80,6	
0,0004	234	231
	222	
	237	
0,0006	273	289
	306	
	288	

Variasi konsentrasi MUA, nanokomposit : Au/alginat/MUA/dodekanatiol

Konsentrasi MUA (g/25mL)	Turbiditas ((NTU)	Rata-rata
	144	
0,0002	153	151
	156	
0,0004	183	199
	210	
	204	
0,0006	265	248
	238	
	242	

Lampiran 19 Data hasil pengujian turbidimetri untuk sistem emulsi yang distabilkan oleh nanokomposit pada berbagai variasi rasio fasa minyak : fasa air dan variasi konsentrasi nanokomposit

Rasio fasa minyak : fasa air	Turbiditas rata-rata (NTU)
1 : 50	68,4
1 : 60	105,5
1 : 70	113,3
1 : 80	152,7
1 : 90	230,8
1 : 100	202,0



Lampiran 20 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR untuk emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai variasi jumlah minyak

Volume minyak	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)
0,0 mL (tanpa modifikasi)	1,158	526,5
0,0 mL (setelah modifikasi)	0,790	527,0
0,10 mL	0,721	527,0
0,20 mL	0,641	527,5
0,30 mL	0,561	527,5
0,40 mL	0,561	528,0
0,50 mL	0,557	529,0
0,60 mL	0,547	531,5
0,70 mL	0,482	532,0

Lampiran 21 Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel droplet emulsi dalam sistem kloroform-air yang distabilkan nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekananatiol pada berbagai pH

pH	Ukuran partikel (nm)	% jumlah	Lebar puncak (nm)
2	23,74	100,0	3,35
	200,40	0,0	29,34
4	198,00	100,0	29,79
6	58,82	98,9	13,73
	342,40	1,1	135,10
8	98,31	98,0	32,73
	701,70	2,0	321,90
10	169,10	93,8	59,63
	884,00	6,2	308,60
12	252,00	91,3	82,75
	1063,00	8,7	308,90

Lampiran 22 Spektra SPR (pengujian kestabilan emulsi) Au/alginat/MUA/dodekanatiol rasio 6:2:2 (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,25% b/v) variasi pH

	Setelah preparasi		Setelah 1 bulan	
	absorbansi	λ	absorbansi	λ
Au/alginat	1,158	526,5	0,993	527,0
Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam emulsi o/w pH 4	0,672	535,5	0,473	529,0
Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam emulsi o/w pH 6	0,672	535,0	0,443	541,0
Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam emulsi o/w pH 8	0,707	535,5	0,856	547,5
Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam emulsi o/w pH 10	0,557	535,0	0,543	546,5
Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam emulsi o/w pH 12	0,844	535,5	shoulder	

Lampiran 23 Ukuran partikel (pengujian kestabilan emulsi) sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh Au/alginat/MUA/dodekanatiol rasio 6:2:2 (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,25% b/v) variasi pH. Konsentrasi MUA = 0,0001 g/25 mL

pH	Setelah preparasi			Setelah penyimpanan 1 bulan		
	Ukuran partikel (nm)	% jumlah	Lebar puncak (nm)	Ukuran partikel (nm)	% jumlah	Lebar puncak (nm)
2	23,74	100,0	3,35	109,7	100,0	50,93
	200,40	0,0	29,34			
4	198,00	100,0	29,79	175,4	100,0	69,48
6	58,82	98,9	13,73	22,9	99,7	5,09
	342,40	1,1	135,10	109,0	0,3	80,05
8	98,31	98,0	32,73	111,3	100,0	71,80
	701,70	2,0	321,90			
10	169,10	93,8	59,63	402,1	100,0	145,00
	884,00	6,2	308,60			
12	252,00	91,3	82,75	349,7	100,0	83,66
	1063,00	8,7	308,90			

Lampiran 24 Ukuran partikel dan turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan Au/alginat/MUA/dodekanatiol rasio 6:2:2 (AuCl_4^- 0,30 mM, alginat 0,25%b/v) variasi pH. Konsentrasi MUA = 0,001 g/25 mL

pH	ukuran (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	Turbiditas (NTU)
2	1428,0	97,9	471,9	82
	359,5	2,1	94,8	
4	1367,0	100,0	710,4	H1
6	896,7	84,5	284,4	482
	5321,0	14,8	709,1	
8	792,4	92,9	220,5	649
	5486,0	5,9	628,7	
10	709,9	85,6	236,2	H1
	5374,0	14,4	690,7	
12	734,0	56,7	186,4	233
	202,9	17,1	54,4	
	1417,0	21,1	280,8	

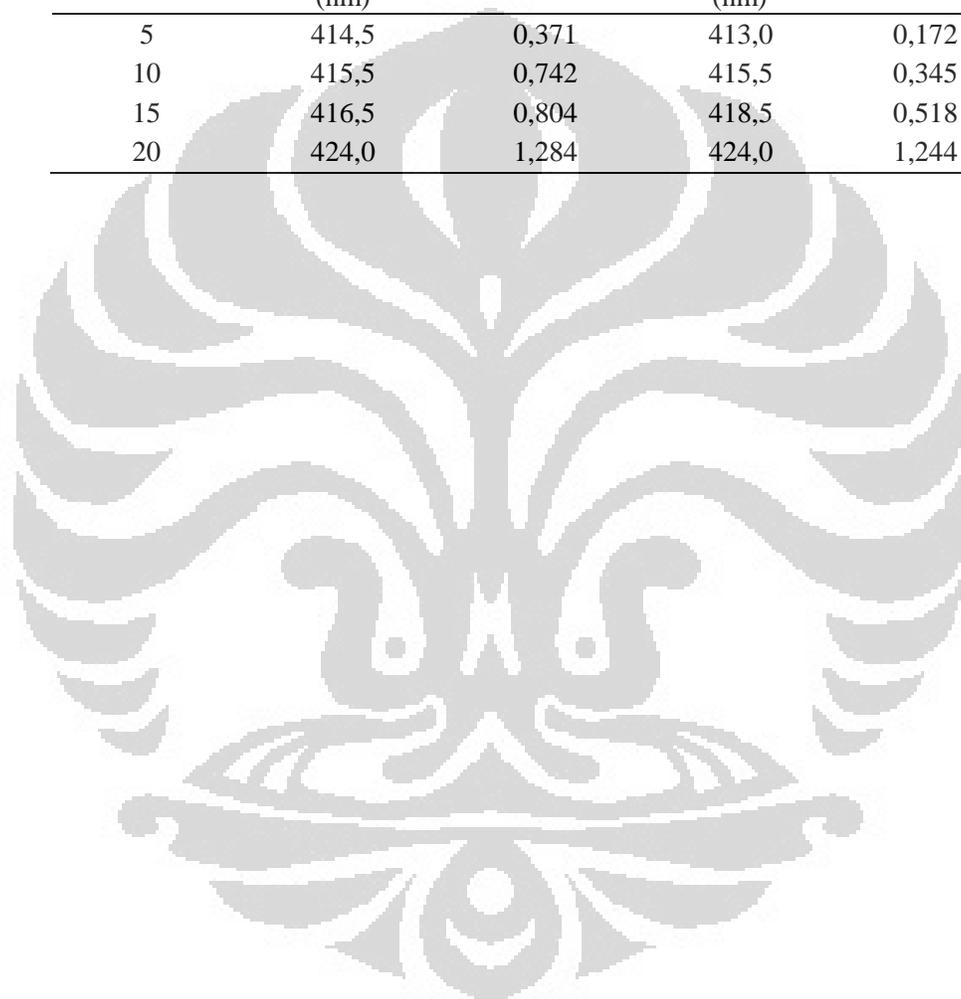
H1 : nilai tidak terbaca oleh alat (melewati batas maksimum deteksi)

Lampiran 25 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai pH, setelah dipreparasi (A) dan setelah waktu penyimpanan selama 3 minggu

pH	Awal		Setelah 3 minggu	
	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)
Au tanpa modif	1,158	526,5	0,993	527,0
4	0,672	535,5	0,473	529,0
6	0,672	535,0	0,443	541,0
8	0,707	535,5	0,856	547,5
10	0,557	535,0	0,543	546,5
12	0,844	535,5	shoulder	-

Lampiran 26 Absorbansi dan panjang gelombang spektrum SPR Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air, pada berbagai variasi volume nanokomposit, pada rasio Ag : MUA : dodekanatiol sebesar 10 : 2 : 1 dan 10 : 2 : 2

Volume nanokomposit (mL)	Rasio 10:2:1		Rasio 10:2:2	
	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi
5	414,5	0,371	413,0	0,172
10	415,5	0,742	415,5	0,345
15	416,5	0,804	418,5	0,518
20	424,0	1,284	424,0	1,244



Lampiran 27 Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan oleh Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada rasio Ag : MUA : dodekanatiol = 10 : 2 : 2 pada pH 8 dan 12, pada berbagai volume nanokomposit

pH 12

volume nanokomposit (mL)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	Turbiditas (NTU)
5	742,6	96,6	195,4	94
	165,2	3,4	29,6	
10	155,2	2,4	35,1	195
	1018,0	97,6	325,7	
15	424,5	56,8	192,5	359
	5380,0	43,2	672,1	
20	548,7	100,0	189,9	692

pH 8

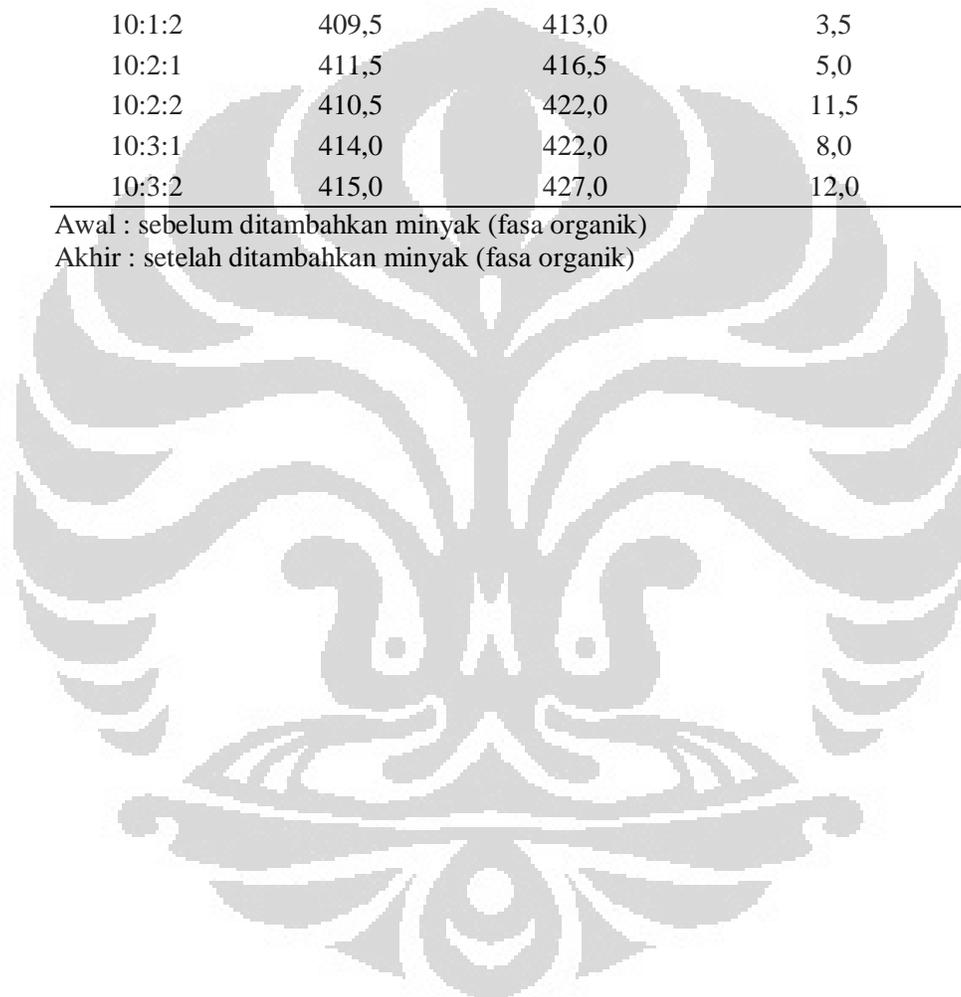
volume nanokomposit (mL)	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	Turbiditas (NTU)
5	231,6	44,3	93,42	64
	42,0	15,8	10,88	
	5137,0	39,9	781,40	
10	270,9	75,7	122,40	138
	5047,0	24,3	828,70	
15	560,2	23,3	323,70	180
	4899,0	76,8	907,50	
20	630,0	59,0	265,80	524
	5306,0	41,0	703,30	

Lampiran 28 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Rasio	Panjang gelombang awal (nm)	Panjang gelombang akhir (nm)	Selisih panjang gelombang (nm)
10:1:1	413,0	414,5	1,5
10:1:2	409,5	413,0	3,5
10:2:1	411,5	416,5	5,0
10:2:2	410,5	422,0	11,5
10:3:1	414,0	422,0	8,0
10:3:2	415,0	427,0	12,0

Awal : sebelum ditambahkan minyak (fasa organik)

Akhir : setelah ditambahkan minyak (fasa organik)

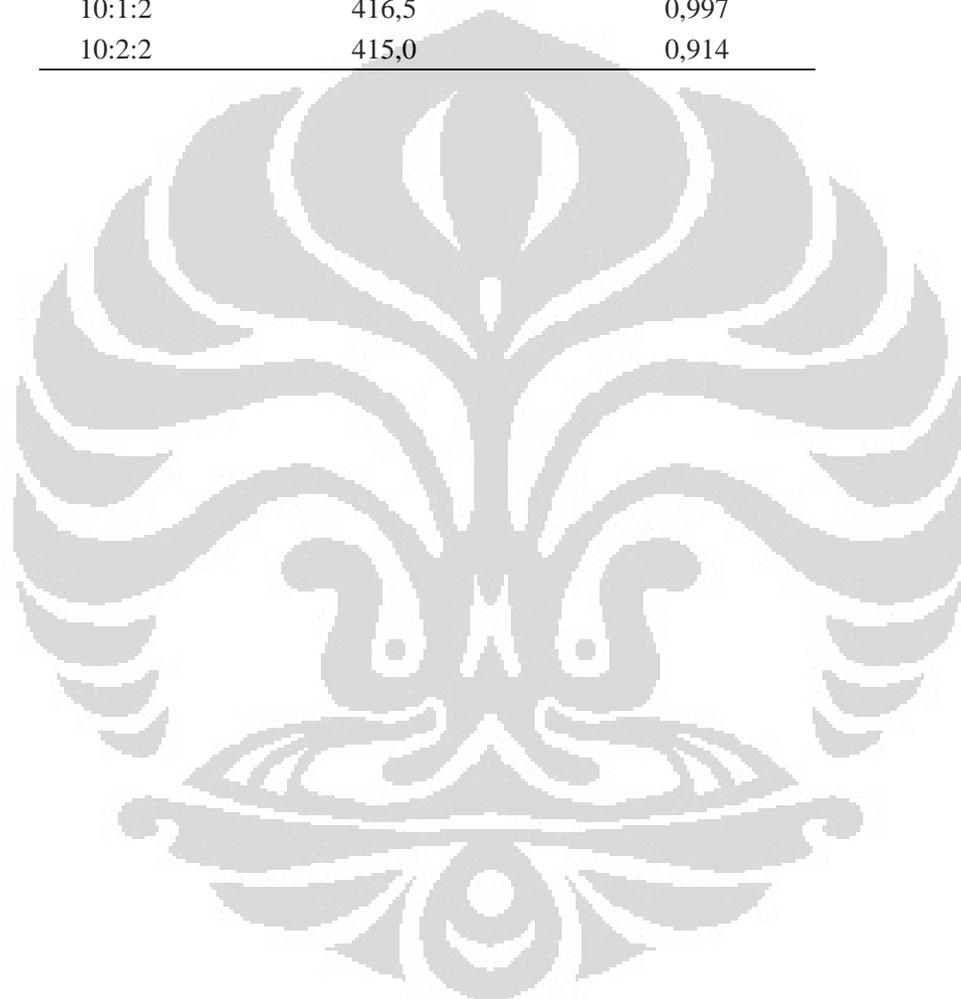


Lampiran 29 Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/ MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

rasio	ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	Turbiditas (NTU)
10:1:1	286,4	65,2	116,2	227
	66,5	24,6	16,6	
	5448,0	10,2	648,6	
10:1:2	408,8	97,5	281,2	148
	5090,0	2,5	836,4	
10:2:1	1343,0	88,1	247,9	161
	205,9	11,9	45,5	
10:2:2	312,8	94,8	99,2	364
	5590,0	5,2	579,8	
10:3:1	287,3	100,0	59,1	371
10:3:2	529,6	85,4	211,0	460
	5181,0	14,6	645,6	

Lampiran 30 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Rasio	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi
10:1:1	419,0	1,220
10:2:1	418,5	1,374
10:1:2	416,5	0,997
10:2:2	415,0	0,914

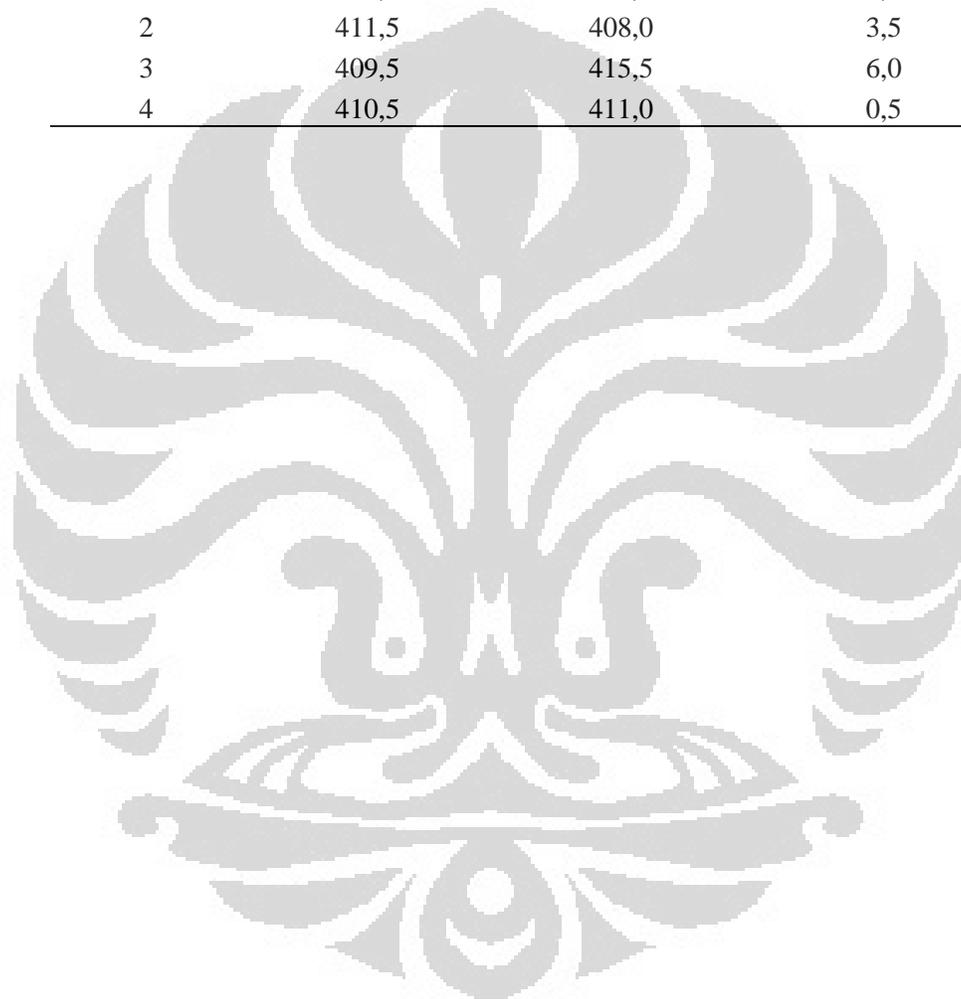


Lampiran 31 Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Rasio	Ukuran partikel (nm)	%volume	Lebar puncak (nm)	PDI	Turbiditas (NTU)
10:1:1	50,2	0,9	10,8	0,713	429
	292,9	9,4	153,4		
	4732,0	89,8	997,1		
10:1:2	245,0	77,0	94,6	0,551	290
	644,3	23,0	154,5		
10:2:1	50,6	2,4	11,9	0,602	205
	245,8	12,4	85,6		
	4212,0	85,2	1208,0		
10:2:2	304,4	50,7	168,3	0,299	150
	5086,0	49,3	812,5		

Lampiran 32 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Rasio	Panjang gelombang awal (nm)	Panjang gelombang akhir (nm)	Selisih panjang gelombang (nm)
1	413,0	412,0	1,0
2	411,5	408,0	3,5
3	409,5	415,5	6,0
4	410,5	411,0	0,5

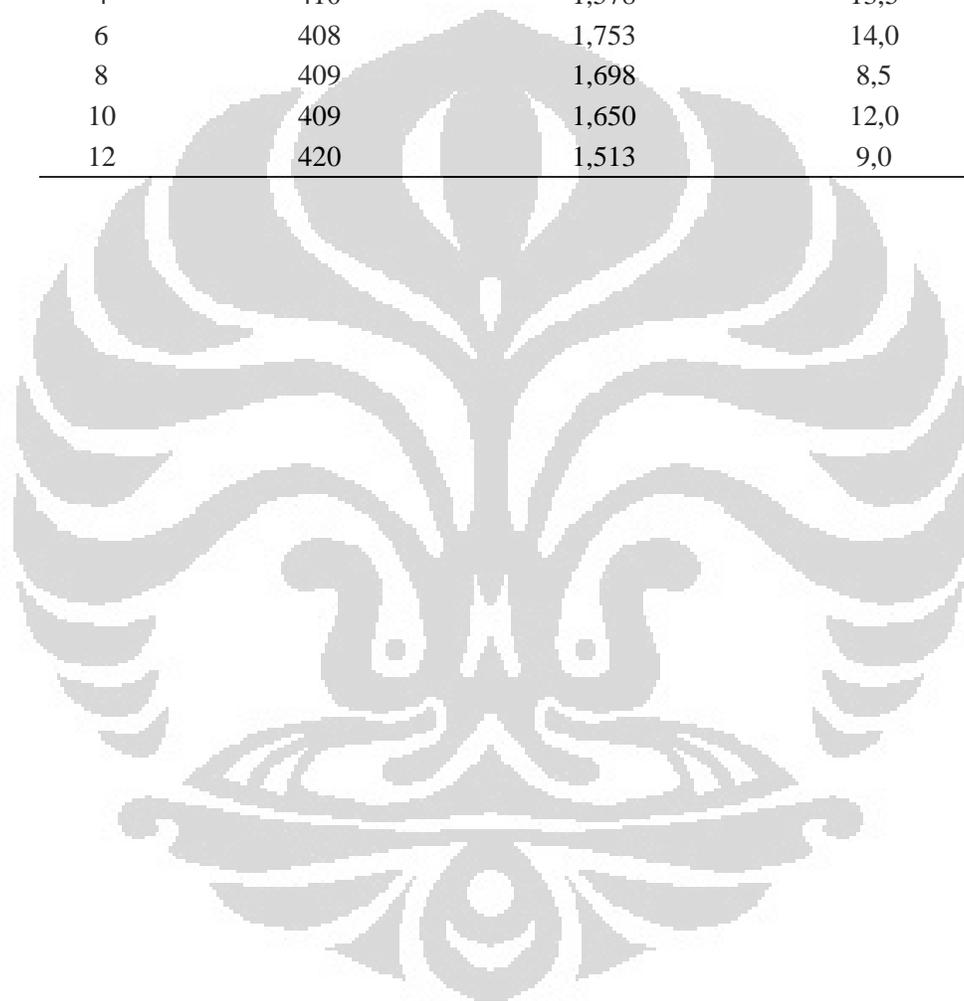


Lampiran 33 Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai rasio Ag/alginat : MUA : dodekanatiol

Rasio	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	Turbiditas (NTU)
10:1:1	151,6	31,9	60,73	244,0
	5315,0	15,3	703,70	
	32,6	52,8	7,61	
10:1:2	182,0	100,0	58,72	115,0
10:2:1	104,0	31,6	25,54	87,9
	320,3	59,0	174,50	
	4961,0	9,4	903,00	
10:2:2	210,9	70,3	116,00	91,6
	5031,0	20,5	870,10	
	1240,0	9,2	278,10	

Lampiran 34 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH

pH	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Selisih panjang gelombang (nm)
2	414	1,566	49,5
4	410	1,578	13,5
6	408	1,753	14,0
8	409	1,698	8,5
10	409	1,650	12,0
12	420	1,513	9,0



Lampiran 35 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi kloroform dalam air dan turbiditas sistem emulsi pada berbagai pH

pH	Panjang gelombang awal (nm)	Absorbansi awal	Panjang gelombang akhir (nm)	Absorbansi akhir	Selisih panjang gelombang (nm)
2	414	1,566	463,5	0,139	49,5
4	410	1,578	423,5	0,391	13,5
6	408	1,753	422,0	0,898	14,0
8	409	1,698	417,5	0,317	8,5
10	409	1,650	420,5	0,293	12,0
12	420	1,513	429,0	0,215	9,0

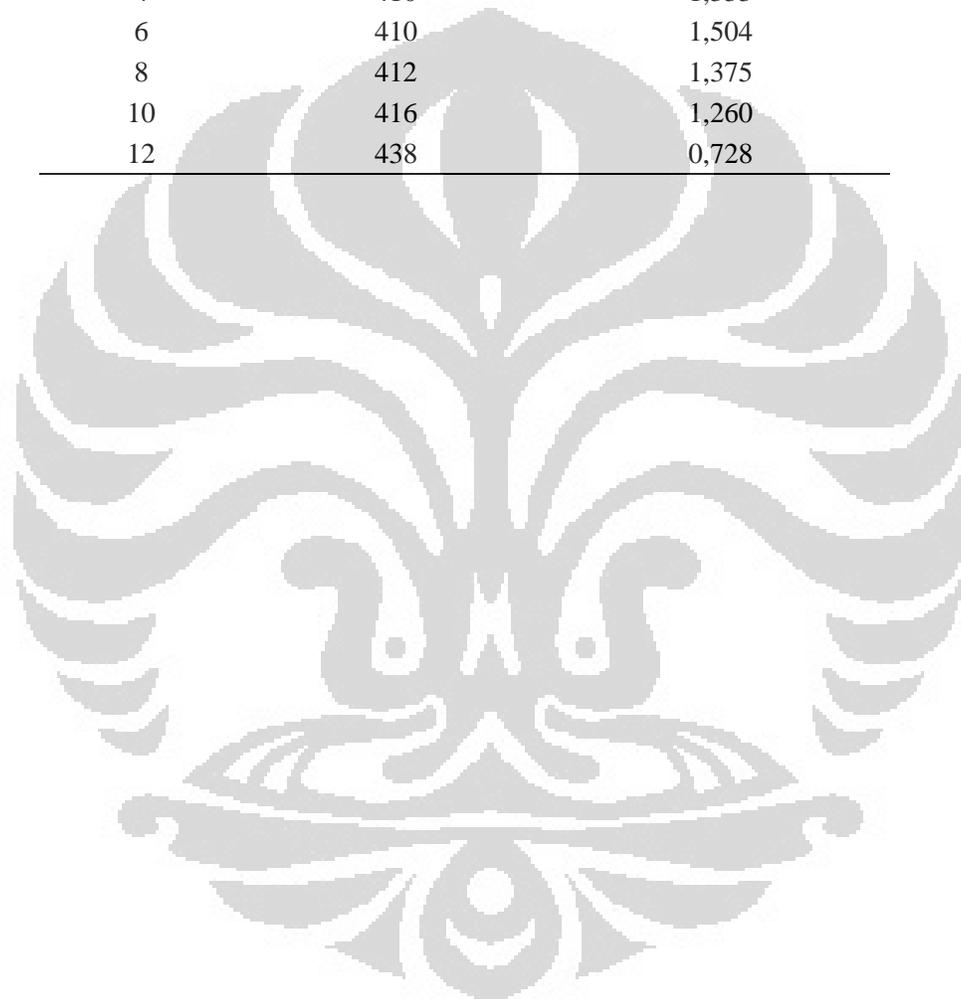


Lampiran 36 Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi kloroform dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai pH

pH	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)
2	554,5	83,7	305,2
	50,0	16,3	15,2
4	417,0	68,6	262,9
	101,3	29,2	26,4
	4860,0	2,2	961,0
6	269,8	41,8	138,6
	37,6	51,6	11,6
	5099,0	6,6	823,0
8	168,7	100,0	33,1
10	433,1	89,8	183,2
	5357,0	10,2	687,1
12	1403,0	98,3	447,0
	5020,0	1,7	729,5

Lampiran 37 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi solar dalam air dan turbiditas sistem emulsi pada berbagai pH

pH	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi
2	416	1,387
4	410	1,333
6	410	1,504
8	412	1,375
10	416	1,260
12	438	0,728



Lampiran 38 Ukuran dan distribusi ukuran partikel serta turbiditas sistem emulsi solar dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/ dodekanatiol pada berbagai pH

pH	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	Z-average
2	209,2	40,6	140,8	220,2
	5570,0	59,4	590,6	
4	197,8	44,5	61,7	181,6
	48,5	55,5	14,7	
6	177,1	12,0	89,7	117,6
	4419,0	37,0	1129,0	
	21,12	51,0	6,3	
8	113,5	52,9	27,7	549,7
	480,6	47,1	104,1	
10	176,1	10,4	61,2	652,0
	962,8	11,1	276,3	
	5440,0	78,5	641,2	
12	3069,0	100,0	468,1	6248,0

Lampiran 39 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi minyak zaitun dalam air dan turbiditas sistem emulsi pada berbagai pH

Penambahan minyak sesudah pengaturan pH			
pH	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Turbiditas (NTU)
2	430,5	1,343	168
4	430,0	1,434	169
6	416,5	1,458	189
8	418,0	1,741	229

Penambahan minyak sebelum pengaturan pH			
pH	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Turbiditas (NTU)
2	425,5	1,494	H1
4	426,0	1,457	868
6	433,0	0,347	403
8	432,5	0,411	250

Lampiran 40 Ukuran dan distribusi ukuran partikel sistem emulsi minyak zaitun dalam air yang distabilkan nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol pada berbagai pH

Penambahan minyak sesudah pengaturan pH

pH	ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	PDI	Turbiditas (NTU)
2	1299,0	40,3	412,90	0,446	168
	265,1	5,1	59,96		
	5404,0	54,6	660,00		
4	286,0	40,1	125,20	0,340	169
	4917,0	59,9	893,90		
6	30,4	74,3	6,56	0,672	189
	165,8	25,7	37,22		
8	36,0	68,1	8,21	0,884	229
	170,5	31,9	44,01		

Penambahan minyak sebelum pengaturan pH

pH	Ukuran partikel (nm)	% volume	Lebar puncak (nm)	PDI	Turbiditas (NTU)
2	512,8	55,4	222,50	0,352	H1
	5464,0	44,6	634,20		
4	284,5	21,0	93,61	0,552	868
	5146,0	76,2	778,50		
	70,1	2,8	17,05		
6	245,7	59,1	64,66	0,503	403
	91,5	40,9	26,68		
8	97,9	49,7	21,27	0,771	250
	704,7	50,3	126,50		

Lampiran 41 Absorbansi dan panjang gelombang spektra SPR nanokomposit Ag/alginat/MUA/dodekanatiol dalam sistem emulsi dan turbiditas sistem emulsi pada penambahan berbagai massa NaCl

Data absorbansi dan panjang gelombang pada waktu penyimpanan selama 3 hari^a dan 3 minggu^b

NaCl (g)	Panjang gelombang (nm) ^a	Absorbansi ^a	Panjang gelombang (nm) ^b	Absorbansi ^b
awal	410,0	1,048		
0,20	439,0	0,888	444,5	0,669
0,40	441,5	0,715	444,0	0,525
0,60	431,5	0,891	433,0	0,607
0,80	427,5	0,921	430,5	0,655
1,00	433,0	0,804	437,0	0,568

Data turbiditas

NaCl (g)	Turbiditas (NTU)
awal	945
0,20	477
0,40	475
0,60	335
0,80	316
1,00	312

Lampiran 42 Prediksi nilai energi *attachment* sistem emulsi minyak dalam air yang distabilkan oleh nanokomposit Au/alginat/MUA/dodekanatiol ($\gamma = 32,78 \text{ mNm}^{-1}$, $\theta = 50,5^\circ$)

Ukuran partikel (nm)	Energi <i>attachment</i> (kT)
10	319,68
20	1278,73
30	2877,15
40	5114,93
50	7992,08
60	11508,60
70	15664,49
80	20459,74
90	25894,35
100	31968,34

PUBLIKASI DAN SEMINAR INTERNASIONAL

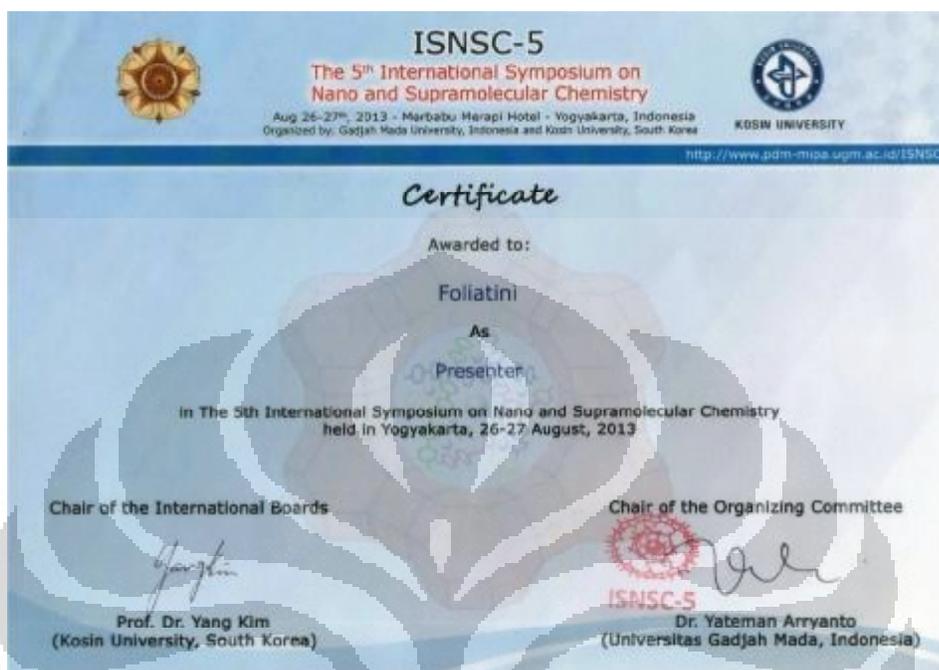
Publikasi ilmiah :

1. Theoretical analysis of interaction energy in alginate-capped gold nanoparticles colloidal system, Indonesian Journal of Chemistry (indexed by Scopus), *published* (*Indo. J. Chem.* vol. 14 no. 3 hal. 239-245, November 2014)
2. Microwave-assisted Synthesis of Alginate Stabilized-Gold Nanoparticle, Makara Journal of Science, *published* (*Makara J. Sci.* 18/4 (2014) 111-118, doi: 10.7454/mss.v18i4.4281)
3. The synthesis of alginate-capped silver nanoparticles under microwave irradiation, Journal of Mathematics and Fundamental Sciences (indexed by Scopus), *published* (*J. Math. Fund. Sci.* Vol.47, No.1, 2015, 32-51)
4. The Study of Interaction Energy in Ag/Alginate Nanocomposite Colloidal System, Sains Malaysiana, *in review*
5. A facile and effective technique for the synthesis of thiol-modified Au/alginate nanocomposite and its performance in stabilizing Pickering emulsion, Sains Malaysiana, *in review*
6. A simple and effective route for the synthesis of Ag/alginate/thiol based-ligands nanocomposite and its potency for Pickering emulsion stabilizer, Advanced Material Research, *submitted*

Seminar internasional :

1. Seminar pendukung : ASIANALYSIS XII, The Twelfth Asian Conference on Analytical Sciences (Maidashi campus of Kyushu University (Fukuoka-city), 22 – 24 Agustus 2013)
2. Oral speaker of International Symposium of Nano and Supramolecular Chemistry 5th (Yogyakarta, 26 – 27 Agustus 2013)
3. Oral speaker of International Symposium of Nano and Supramolecular Chemistry 6th (Bali, 11 – 12 Agustus 2014)

Lampiran bukti keikutsertaan seminar internasional



THEORETICAL ANALYSIS OF INTERACTION ENERGY IN ALGINATE-CAPPED GOLD NANOPARTICLES COLLOIDAL SYSTEM

Foliatini¹, Yoki Yulizar^{1*}, and Mas Ayu Elita Hafizah²

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia
Depok 16424, Indonesia

²HF, Cianjur Indonesia, Langerang 16138, Indonesia

Received May 21, 2014; Accepted July 27, 2014

ABSTRACT

Stability of Au/alginate nanocomposite was theoretically evaluated by computing various interactions energy which contributes in the system, including attraction and repulsion interaction. The results revealed that both polymer and electrostatic charges play a significant role in the stabilization, but the steric repulsion comes from polymer chain is a more effective stabilization mechanism than the electrostatic repulsion. Higher pH yielded in stronger electrostatic repulsion but when the alginate thickness is low the resulting nanocomposite was less stable in a long time period. Interaction energies for Au/alginate nanocomposite colloidal system was up to -60 kT for alginate thickness of 1 nm, at very short particle-particle separation distance (< 1 nm). As the alginate thickness can be controlled by adjusting the alginate concentration, it can be concluded that the high stability of Au/alginate nanocomposite can be achieved by employing an appropriate amount of alginate concentration.

Keywords: Au/alginate nanocomposite; van der Waals energy; steric repulsion energy; electrostatic energy

ABSTRAK

Stabilitas nanokomposit Au/alginat telah dipelajari secara teoritis dengan menghitung energi interaksi yang memiliki kontribusi di dalam sistem, termasuk interaksi tarik-menarik dan tolak-menolak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa baik polimer maupun muatan elektrostatis memainkan peranan penting dalam stabilisasi, namun tolakan sterik yang berasal dari rantai polimer merupakan mekanisme stabilisasi yang lebih efektif dibandingkan dengan tolakan elektrostatis. pH yang lebih tinggi menghasilkan tolakan elektrostatis yang lebih kuat namun jika ketebalan lapisan alginat rendah maka nanokomposit yang dihasilkan kurang stabil dalam waktu yang lama. Energi interaksi untuk sistem koloid nanokomposit Au/alginat dapat mencapai sebesar -60 kT untuk ketebalan lapisan alginat 1 nm, pada jarak pemisahan partikel-partikel yang sangat pendek (< 1 nm). Karena ketebalan lapisan alginat dapat dikontrol dengan mengatur konsentrasi lapisan alginat, dapat disimpulkan bahwa kestabilan nanokomposit Au/alginat dapat dicapai dengan menggunakan konsentrasi alginat yang sesuai.

Kata Kunci: nanokomposit Au/alginat; energi van der Waals; energi tolakan sterik; energi elektrostatis

INTRODUCTION

Interaction forces between colloidal particles, including nanoparticles in suspension, emulsion, and aqueous dispersion, play a great role in determining various material properties, such as mechanical properties, reactivity, and interfacial properties. This arises due to the dependence of the behavior of the suspensions/emulsions on the magnitude and range of the surface interactions [1]. From the kinetics view points, interparticle interaction can influence the kinetics of self-assembly of coating material onto the particle surface [2].

Thermodynamically, colloidal dispersion represents a state of higher free energy than aggregated state.

Coagulation/flocculation, states of lower free energy, will occur spontaneously unless there is a substantial energy barrier preventing this tendency [3]. Aggregation reduces the specific surface area and interfacial free energy, and these phenomena significantly reduce the particles reactivity [4].

To control the magnitude of interaction energies between particles in a colloidal dispersion, it is required to understand all of interaction types that affect the colloidal stability, including attraction and repulsion interaction. The more various the components which contribute in the dispersion system, such as polymers, surfactant, ions, the more complicated the interaction, and thus the calculation of total interaction energy. By describing each possible interaction into mathematical

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-21-7273027/7863432
Email address : yoky@ui.ac.id



The Synthesis of Alginate-Capped Silver Nanoparticles under Microwave Irradiation

Foliatini^{1,2}, Yoki Yulizar¹ & Mas AyuElita Hafizah³

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia, Kampus UI Depok 16424, Indonesia

²Academy of Analytical Chemistry, Jl. PangeranSogiri No. 283 Tanah Baru, Bogor 16158, Indonesia

³Postgraduate Program of Material Science, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia, Jl. Salemba Raya No. 4. Jakarta 16440, Indonesia

Email: yokiy@ui.ac.id

Abstract. Synthesis of silver nanoparticles (Ag-NP) was successfully performed within a few minutes by microwave irradiation of the precursor salt (AgNO_3) and alginate mixed solution in one pot. Herein, alginate molecules acted as both a reducing and stabilizing agent for the preparation of the silver nanoparticles. The obtained nanoparticles were characterized by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, particle size analysis (PSA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and transmission electron microscopy (TEM). The pH and concentration ratio of the alginate/metal precursor salt greatly influenced the particle size and its distribution of Ag-NP. The higher the pH the higher the nucleation rate and the larger the electrostatic stabilization, while both of them were responsible for producing a smaller particle size and a narrower size distribution. A higher concentration ratio also yielded a smaller particle size and a narrower size distribution, but above the optimum ratio, the trend was conversely changed due to the reducing capability of the alginate, which was dominant above the optimum ratio, thus creating a high density of nuclei, allowing aggregation to occur. A lower ratio not only led to a higher tendency to produce larger particles, but also a higher probability of anisotropic particle shape formation due to the lack of reducing capability of the alginates.

Keywords: *alginate, microwave irradiation, particle size, reducing and stabilizing agent, silver nanoparticles (Ag-NPs).*

1 Introduction

Silver nanoparticles (Ag-NPs) have attracted significant interest of researchers due to their excellent optical and electrical properties. The optical properties can be explained by the phenomenon of the coupling of incident electromagnetic radiation into a surface plasmon (described as a collective oscillation of the conduction electrons). The coupling occurs at the interface between the particle and the medium surrounding the particle, yielding a strong absorption band in the visible light spectrum. This collective oscillation of the free electrons is

Received February 21st, 2014, Revised November 11th, 2014, Accepted for publication February 5th, 2015.
Copyright © 2015 Published by ITB Journal Publisher, ISSN: 2337-5760, DOI: 10.5614/j.math.fund.sci.2015.47.1.3

Microwave-Assisted Synthesis of Alginate-Stabilized Gold Nanoparticles

Foliatini^{1,2}, Yoki Yulizar^{1*}, and Mas Ayu Elita Hafizah³

1. Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia,
Dopok 16424, Indonesia

2. Akademi Kimia Analis, Bogor 16158, Indonesia

3. Postgraduate Program of Material Science, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia,
Jakarta 16440, Indonesia

*E-mail: yokiy@ui.ac.id

Abstract

An efficient and rapid method for preparation of Au nanoparticles (Au-NP) has been developed by direct microwave irradiation of metal precursor and alginate mixed solution in a single step. Here, alginate molecules act as both the reducing and stabilizing agents of Au-NP. The obtained nanoparticles were characterized by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, particle size analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy, and transmission electron microscopy. The nanoparticles have a spherical form and perfectly capped with alginate when using alginate and chloroauric acid (HAuCl₄) precursor in the concentration range of 0.50 to 0.75% (w/v) and 0.40 mM, respectively. The use of a lower concentration of alginate and/or higher concentration of HAuCl₄ caused agglomeration to occur, thereby resulting in a bigger size of Au-NP and red shifting of surface plasmon resonance (SPR) peak to a higher wavelength.

Abstrak

Sintesis Nanopartikel Au yang Distabilkan Alginat dengan Bantuan Gelombang Mikro. Sintesis nanopartikel Au (Au-NP) dengan metode yang cepat dan efisien dalam hitungan menit telah berhasil dilakukan dengan teknik iradiasi menggunakan gelombang mikro terhadap campuran garam prekursor dan alginat dalam satu langkah. Molekul alginat berperan sebagai pereduksi maupun penstabil Au-NP. Nanopartikel yang diperoleh dikarakterisasi dengan spektroskopi ultraviolet-visible (UV-Vis), *particle size analyzer*, *fourier transform infrared spectroscopy* dan *transmission electron microscopy*. Nanopartikel yang diperoleh berbentuk bulat dan terlapsi sempurna oleh alginat pada rentang konsentrasi alginat dalam rentang 0,50–0,75% (w/v) dan prekursor HAuCl₄ 0,20 mM. Pada konsentrasi alginat yang lebih rendah dan/atau konsentrasi HAuCl₄ yang lebih tinggi, aglomerasi cenderung terjadi dan menghasilkan ukuran partikel Au-NP yang lebih besar serta pergeseran panjang gelombang *surface plasmon resonance* (SPR) ke nilai yang lebih besar.

Keywords: alginate, Au nanoparticle (Au-NP), microwave irradiation, stabilizing mechanism

1. Introduction

Due to their excellent optical, electrical, thermal, chemical, and/or catalytic properties, Au-NP colloids have received a great deal of attention in recent years for various potential applications, such as in catalysts [1], sensors [2], surface-enhanced raman scattering (SERS) substrate [3], targeting delivery [4], and photothermal agent [5]. Recent studies have showed the use of Au-NP as a potential Pickering emulsion stabilizer [6-7].

The agglomeration of metal nanoparticles is a serious problem that can limit their application; thus, in metal nanoparticles synthesis, the presence of a stabilizing

agent is rather necessary for protecting these nanoparticles from aggregation by several mechanisms, which includes steric, electrostatic, or electrosteric stabilization. Various stabilizing agents have been exploited in nanoparticles synthesis, such as ligands, surfactants, and polymers. Many polymers have been reported as stabilizers in the synthesis of Au-NP, such as poly(sodium acrylate) (PSA) [8], polyethyleneglycol (PEG) [9], polyvinylpyrrolidone (PVP) [10], polyacrylamide [11], polyvinylalcohol (PVA) [12-13], and polymethylmethacrylate (PMMA) [14-15]. These polymers have been proved to be excellent materials for enhancing the stability of Au-NP.