



UNIVERSITAS INDONESIA

**MODIFIKASI NANOPARTIKEL PERAK DENGAN
POLIVINIL ALKOHOL UNTUK MENINGKATKAN
SELEKTIVITAS DAN STABILITAS INDIKATOR LOGAM
TEMBAGA (Cu): UJI COBA PADA MAKROALGA MERAH
(*Kappaphycus alvarezii*)**

SKRIPSI

**MUHAMMAD IRFAN HASAN
0806327856**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI FARMASI
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**MODIFIKASI NANOPARTIKEL PERAK DENGAN
POLIVINIL ALKOHOL UNTUK MENINGKATKAN
SELEKTIVITAS DAN STABILITAS INDIKATOR LOGAM
TEMBAGA (Cu): UJI COBA PADA MAKROALGA MERAH
(*Kappaphycus alvarezii*)**

SKRIPSI

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
sarjana farmasi**

**MUHAMMAD IRFAN HASAN
0806327856**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI FARMASI
DEPOK
JULI 2012**

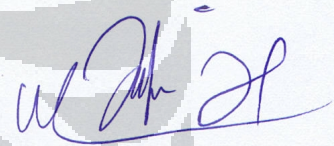
ii

SURAT PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME

Saya yang bertanda tangan di bawah ini dengan sebenarnya menyatakan bahwa skripsi ini saya susun tanpa tindakan plagiarisme sesuai dengan peraturan yang berlaku di Universitas Indonesia.

Jika di kemudian hari ternyata saya melakukan plagiarisme, saya akan bertanggung jawab sepenuhnya dan menerima sanksi yang dijatuhkan oleh Universitas Indonesia kepada saya.


Depok, Juli 2012

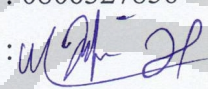


Muhammad Irfan Hasan

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.




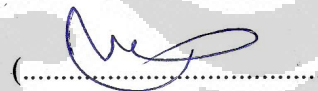
Nama : Muhammad Irfan Hasan
NPM : 0806327856
Tanda Tangan : 
Tanggal : Juli 2012

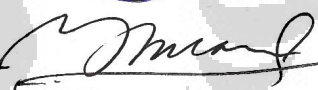
HALAMAN PENGESAHAN

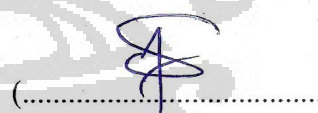
Skripsi ini diajukan oleh:

Nama : Muhammad Irfan Hasan
NPM : 0806327856
Program Studi : Farmasi (S1-Reguler)
Judul Skripsi : Modifikasi Nanopartikel Perak dengan Polivinil Alkohol untuk Meningkatkan Selektivitas dan Stabilitas Indikator Logam tembaga (Cu): Uji Coba pada Makroalga Merah (*Kappaphycus alvarezii*)

Pembimbing I : Dra. Maryati Kurniadi, M.Si., Apt. (..........)

Pembimbing II : Dr. Ing. Cuk Imawan (..........)

Penguji I : Dr. Herman Suryadi, M.S., Apt. (..........)

Penguji II : Sutriyo, S.Si, M.Si., Apt. (..........)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 09 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Segala puji penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, hanya atas segala nikmat dan rahmat-Nya penulis akhirnya dapat menyelesaikan skripsi dengan judul “Modifikasi Nanopartikel Perak dengan Polivinil Alkohol untuk Meningkatkan Selektivitas dan Stabilitas Indikator Logam Tembaga (Cu): Uji Coba pada Makroalga Merah (*Kappaphycus alvarezii*)” yang diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Farmasi. Terima kasih yang tidak terhingga penulis ucapkan kepada berbagai pihak yang telah membantu dalam penelitian dan penyusunan skripsi ini, antara lain:

1. Dra. Maryati Kurniadi, M.Si., Apt., Dr. Ing. Cuk Imawan, dan Dr. Rani Sauriasari, M.Sc., Apt., yang telah bersedia meluangkan waktu, tenaga, ilmu, serta dukungan moril dan materil dalam penyelesaian skripsi ini.
2. Dr. Herman Suryadi, M.S., Apt., Dr. Harmita, Apt., dan Sutriyo, S.Si., M.Si., Apt., selaku penguji atas berbagai kritik dan sarannya.
3. Prof. Dr. Yahdiana Harahap, M.S., Apt. selaku Ketua Departemen Farmasi FMIPA UI.
4. Dr. Berna Elya, M.Si., Apt. selaku Koordinator Pendidikan Departemen Farmasi FMIPA UI.
5. Prof. Dr. Effionora Anwar, M.S, Apt. selaku pembimbing akademik yang telah memberikan bimbingan selama penulis menempuh pendidikan di program S1 reguler Farmasi UI.
6. Rekan-rekan tim penelitian, Kak Windri Handayani, Dita Rosyita Dewi, Suci Trisnaeni, dan Ilma Nafia untuk segala bantuan dan diskusinya.
7. Seluruh dosen, laboran, dan staf karyawan Departemen Farmasi FMIPA UI atas segala ilmu, dukungan, serta saran kepada penulis selama masa perkuliahan, penelitian, dan penyusunan skripsi.
8. Pihak departemen Biologi FMIPA UI yang telah menyediakan ruang penelitian Laboratorium Fisiologi Tumbuhan untuk pelaksanaan penelitian selama 4 bulan.

9. Rekan-rekan Farmasi UI angkatan 2008 terkhusus untuk Dian R.B., Ali M.S., Yogo Suro P., Ryan Adi Candra, Setiawan, Reza Hermawan, Elphina Rolanda M.T., Indah Nur Fitriandiny, dan Delly Ramadan atas setiap dukungan dan motivasinya.
10. Teristimewa untuk Mama tersayang atas segala pengertian dan dukungannya yang tidak akan pernah bisa tergantikan dengan materi apapun, serta untuk Almarhum Papa, semoga karya ini menjadi amal shaleh dan kebanggaan bagi Papa.

Penulis menyadari dalam penelitian dan penulisan skripsi ini tidak lepas dari berbagai kekurangan. Akhir kata, penulis berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak yang membutuhkan.

Penulis
2012

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

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

Nama : Muhammad Irfan Hasan
NPM : 0806327856
Program Studi : S1-Reguler Farmasi
Departemen : Farmasi
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

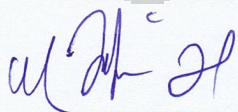
demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Modifikasi Nanopartikel Perak dengan Polivinil Alkohol untuk Meningkatkan Selektivitas dan Stabilitas Indikator Logam Tembaga (Cu): Uji Coba pada Makroalga Merah (*Kappaphycus alvarezii*)

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan 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 : Jakarta
Pada tanggal : Juli 2012
Yang menyatakan



(Muhammad Irfan Hasan)

ABSTRAK

Nama : Muhammad Irfan Hasan
Program Studi : S1 Farmasi
Judul : Modifikasi Nanopartikel Perak dengan Polivinil Alkohol untuk Meningkatkan Selektivitas dan Stabilitas Indikator Logam tembaga (Cu): Uji Coba pada Makroalga Merah (*Kappaphycus alvarezii*)

Nanopartikel perak (NPP) hasil biosintesis telah diketahui mampu mendeteksi keberadaan logam berat secara kolorimetri, namun belum cukup selektif karena menghasilkan perubahan warna yang serupa pada beberapa logam. Selain itu, stabilitas dari indikator kolorimetri berbasis NPP hasil biosintesis masih harus ditingkatkan. Telah diketahui bahwa modifikasi NPP dengan ligan berupa polimer dapat berfungsi sebagai penstabil sekaligus mempengaruhi agregasi antarpartikel dengan larutan analit yang dikenal sebagai sensor agregasi. Penelitian ini dilakukan untuk meningkatkan selektivitas dan stabilitas indikator kolorimetri keberadaan logam dan melakukan pengembangan pada NPP yang telah termodifikasi agar meningkat sensitivitasnya secara kolorimetri. Biosintesis NPP dilakukan dengan cara mereaksikan larutan AgNO_3 1 mM dengan air rebusan daun kering bisbul (*Diospyros discolor* Willd.) dengan rasio 10:1 (v:v). NPP yang terbentuk dimodifikasi dengan larutan polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v) dan 2% (b/v). Prosedur peningkatan sensitivitas dari indikator dilakukan dengan penambahan garam Natrium Klorida (NaCl) 1 M. Selektivitas terbaik didapatkan di larutan nanopartikel perak yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) dengan perubahan warna menjadi ungu muda secara selektif pada analit Cu^{2+} . NPP termodifikasi PVA juga ditingkatkan sensitivitasnya dengan prosedur terpilih, yaitu dengan mereaksikan NPP-termodifikasi dengan NaCl 1 M pada rasio 10:2 (v:v), diaduk dengan pengaduk magnetik selama 15 menit, lalu langsung digunakan untuk pengujian pada analit. Larutan indikator terbukti mampu mendeteksi keberadaan ion Cu^{2+} hingga 0,1 ppm secara visual dengan LOD 0,459 ppm berdasarkan kurva regresi spektrofotometer UV-Vis. Percobaan dilakukan berdasarkan perbedaan warnanya dengan larutan blanko (tanpa ion Cu^{2+}) serta spektrofotometer UV-Vis. Aplikasinya pada sampel, diujicoba menggunakan sampel makroalga merah (*Kappaphycus alvarezii*) dengan preparasi menggunakan metode destruksi basah.

Kata kunci : ion tembaga, makroalga (*Kappaphycus alvarezii*), nanopartikel perak, polivinil alkohol, selektivitas
xviii + 96 halaman : 39 gambar; 12 tabel; 13 lampiran
Daftar acuan : 48 (1995-2012)

ABSTRACT

Name : Muhammad Irfan Hasan
Program Study : Bachelor of Pharmacy
Title : Modification of Silver Nanoparticles with Polyvinyl Alcohol to Improve Its Selectivity dan Stability as Indicator for Copper (Cu) Metal: Trial on Red Macroalga (*Kappaphycus alvarezii*)

Silver nanoparticles, derived from biosynthesis method, have been known to detect heavy metals with colorimetry method, but their selectivity is not sufficient because they make similar changes in color to some metals. Besides, stability of colorimetric indicator, based on biosynthesized silver nanoparticles, still needed to be improved. It has been known that modification of silver nanoparticles with ligand, such as polymers, can be functioned as stabilizer and affects aggregation between particles and analyte solution. This research was conducted to improve the selectivity of colorimetric indicator for metals in analyte solution and to implement the development of modified silver nanoparticles to improve their sensitivity in colorimetry method. Biosynthesis of silver nanoparticles was conducted by reaction of AgNO_3 1 mM solution with boiled water of velvet apple (*Diospyros discolor* Willd.) leaves in 10:1 (v:v) ratio. Then, silver nanoparticles are modified with polyvinyl alcohol (PVA) 1% (w/v) and 2% (w/v). Procedures to improve the sensitivity of indicator was conducted by addition of sodium chloride (NaCl) 1 M. Best selectivity was reached in silver nanoparticles solution that modified with PVA 1% (w/v) based on selective changes in color of Cu^{2+} analytes. Modified-silver nanoparticles' sensitivity has also been improved by chosen procedure, which is by reacted modified-silver nanoparticles with NaCl 1 M in 10:2 (v:v) ratio, stirred by magnetic stirrer in 15 minutes, then directly used to examine analyte solution. The indicator solution also has been proven that was able to detect Cu^{2+} ions up to 0,1 ppm as lowest concentration, and with LOD 0,459 ppm based on spectrophotometer UV-Vis. This test based on comparison with blank solution (without Cu^{2+} ions) and UV-Vis spectrophotometer in trial with red macroalga (*Kappaphycus alvarezii*) sample, which is prepared by wet destruction method.

Key Words : Copper ions, macroalga (*Kappaphycus alvarezii*), polyvinyl alcohol, silver nanoparticles, selectivity

xviii + 96 pages: 39 pictures; 12 tables; 13 attachments

Bibliography : 48 (1995-2012)

DAFTAR ISI

HALAMAN MUKA	i
HALAMAN JUDUL	ii
SURAT PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME	iii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iv
HALAMAN PENGESAHAN	v
KATA PENGANTAR	vi
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	viii
ABSTRAK (BAHASA INDONESIA)	ix
<i>ABSTRACT (ENGLISH)</i>	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR LAMPIRAN	xviii
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar belakang	1
1.2 Perumusan masalah dan ruang lingkup penelitian	3
1.3 Metode penelitian	3
1.4 Tujuan penelitian	4
2. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Perkembangan nanosains dan nanoteknologi	5
2.2 Biosintesis ekstraseluler nanopartikel perak	6
2.3 Pemanfaatan daun bisbul (<i>Diospyros discolor</i> Willd.) untuk biosintesis ekstraseluler nanopartikel perak	9
2.4 Reaksi yang terjadi antara senyawa pereduksi pada air rebusan daun bisbul (<i>Diospyros discolor</i> WILLD.) dengan perak nitrat (AgNO_3)	11
2.5 Sifat dari nanopartikel perak (NPP)	13
2.6 Karakterisasi nanopartikel	14
2.6.1 Spektrofotometer UV-Vis untuk karakterisasi nanopartikel perak	15
2.6.2 <i>Particle size analyzer</i> (PSA)	17
2.7 Polivinil alkohol dan peranannya pada nanopartikel	18
2.8 Rumput laut dan hubungannya dengan logam berat	21
2.9 Aplikasi nanopartikel perak sebagai indikator kolorimetri logam berat	26
3. METODE PENELITIAN	29
3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian	29
3.2 Alat	29

3.2.1	Pencucian alat gelas dari material organik dan anorganik	29
3.3	Bahan	29
3.3.1	Larutan 1 mM AgNO ₃	30
3.3.2	Air rebusan daun kering bisbul	30
3.3.3	Larutan polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v) dan 2% (b/v)	30
3.3.4	Larutan analit Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ dan Zn ²⁺	31
3.3.4.1	Larutan analit merkuri 500 dan 1000 ppm	31
3.3.4.2	Larutan analit timbal 500 dan 1000 ppm	31
3.3.4.3	Larutan analit kadmium 500 ppm dan 1000 ppm	31
3.3.4.4	Larutan analit tembaga 500 ppm dan 1000 ppm	32
3.3.4.5	Larutan analit mangan 500 ppm dan 1000 ppm	32
3.3.4.6	Larutan analit zink 500 ppm dan 1000 ppm	32
3.4	Cara Kerja	33
3.4.1	<i>Green synthesis</i> nanopartikel perak (NPP)	33
3.4.2	Pembuatan larutan nanopartikel perak (NPP) termodifikasi PVA	33
3.4.3	Karakterisasi proses pertumbuhan nanopartikel Perak (NPP) dan larutan nanopartikel perak (NPP) termodifikasi polivinil alkohol (PVA)	34
3.4.4	Deteksi larutan analit secara kolorimetri	34
3.4.5	Peningkatan sensitivitas larutan indikator untuk deteksi larutan analit secara kolorimetri	34
3.4.6	Pencampuran NaCl dengan larutan indikator sebelum deteksi (prosedur A)	34
3.4.7	Penambahan NaCl di akhir proses deteksi (prosedur B)	35
3.4.8	Deteksi analit menggunakan NPP termodifikasi PVA dengan penambahan NaCl 1 M	35
3.4.9	Preparasi sampel	35
3.4.10	Pengujian kolorimetri logam pada sampel	36
3.5	Skema penelitian	37
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN	40
4.1	Biosintesis ekstraseluler nanopartikel perak (NPP)	40
4.2	Kestabilan nanopartikel perak (NPP)	42
4.3	Pengujian nanopartikel perak (NPP) pada larutan analit logam	44
4.4	Modifikasi nanopartikel perak (NPP) dengan polivinil alkohol (PVA)	46
4.5	Pengujian nanopartikel perak (NPP) termodifikasi polivinil alkohol (PVA)	46
4.6	Pengaruh polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v) pada kestabilan nanopartikel perak (NPP)	47
4.7	Hasil pengujian nanopartikel perak (NPP) termodifikasi polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v)	50
4.8	Pengaruh garam terhadap sensitivitas nanopartikel perak (NPP) sebagai indikator kolorimetri	52

4.8.1 Pengaruh penambahan NaCl 1 M pada nanopartikel perak (NPP) dan nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA)...	53
4.8.2 Pengaruh penambahan NaCl 1 M (prosedur A) terhadap pengujian pada larutan analit	54
4.8.3 Pengaruh garam analit terhadap deteksi logam oleh indikator nanopartikel perak (NPP).....	58
4.8.4 Kestabilan indikator nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) yang ditambahkan NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v)	60
4.8.5 Pengaruh penambahan NaCl 1 M (prosedur B) terhadap pengujian pada larutan analit	61
4.9 Uji coba indikator terpilih untuk diaplikasikan pada sampel	63
5. KESIMPULAN DAN SARAN	66
5.1 Kesimpulan	66
5.2 Saran.....	66
DAFTAR ACUAN.....	67
GAMBAR	71
TABEL	77
LAMPIRAN.....	82

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Foto TEM dari nanopartikel perak yang memiliki ukuran 20 nm (kiri) dan 80 nm (kanan).....	8
Gambar 2.2	Mekanisme reaksi reduksi-oksidasi pada geraniol dan ion perak dalam biosintesis nanopartikel perak.....	13
Gambar 2.3	Skema representasi osilasi awan elektron dalam nanopartikel karena efek medan elektromagnetik	16
Gambar 2.4	Struktur formula dari polivinil alkohol.....	18
Gambar 2.5	Mekanisme stabilisasi nanopartikel oleh modifikator, yaitu stabilisasi elektrostatik (a) dan stabilisasi sterik (b)	19
Gambar 2.6	Hasil spektrum vibrasi PVA (atas) dan PVA-Nanopartikel Emas (bawah) menggunakan spektrofotometer IR	20
Gambar 2.7	Ilustrasi interaksi NPP termodifikasi ligan dengan analit	20
Gambar 2.8	Sampel makroalga <i>Kappaphycus alvarezii</i> yang didapatkan dari budidaya di pulau pari, kepulauan seribu	22
Gambar 3.1	Skema penelitian hingga pengujian nanopartikel perak termodifikasi polivinil alkohol pada larutan analit.....	37
Gambar 3.2	Skema penelitian untuk meningkatkan sensitivitas indikator nanopartikel perak yang telah diperbaiki selektivitasnya	38
Gambar 3.3	Skema uji coba pada sampel <i>Kappaphycus alvarezii</i> menggunakan nanopartikel perak termodifikasi PVA.....	39
Gambar 4.1	Perubahan warna pada <i>green synthesis</i> nanopartikel perak menggunakan air rebusan daun bisbul pada waktu 5 menit, 1 jam, 4 jam, dan setelah 24 jam	40
Gambar 4.2	Spektrum Uv-Vis pertumbuhan NPP pada proses biosintesis menggunakan larutan AgNO_3 1 mM dan air rebusan daun bisbul dengan rasio volume (10:1) 80:8 ml (v:v) selama 24 jam.	41
Gambar 4.3	Hasil spektrum absorbansi UV-Vis dan hasil analisis PSA pada NPP berumur 1 pekan	42
Gambar 4.4	Grafik perbandingan umur NPP disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) dan temperatur lemari pendingin (10°C) terhadap λ_{maks} (a), umur NPP terhadap lebar pita (<i>bandwidth</i>) pada setengah tinggi puncak (b), umur NPP terhadap absorbansi pada $\lambda=430$ nm (c).....	43
Gambar 4.5	Hasil uji nanopartikel perak (a) pada larutan logam Zn^{2+} (b), Hg^{2+} (c), dan Cu^{2+} (d), dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm	45
Gambar 4.6	Hasil perubahan warna larutan pada uji NPP termodifikasi PVA 1% (atas) dan PVA 2% (bawah) pada ion tembaga (Cu^{2+}) setelah 5 menit.....	47
Gambar 4.7	Grafik perbandingan umur NPP dan umur NPP termodifikasi	

	PVA 1% (b/v) disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) dan temperatur lemari pendingin (10°C) terhadap λ_{maks} (a), umur NPP dan NPP-PVA terhadap lebar pita (<i>bandwidth</i>) pada setengah tinggi puncak (b), umur NPP dan NPP-PVA terhadap absorbansi pada $\lambda=423$ nm (c).....	48
Gambar 4.8	Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% pada ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , dan Cu^{2+} dengan konsentrasi 1000 ppm.....	50
Gambar 4.9	Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% pada ion Cu^{2+} (a), Hg^{2+} (b), dan Zn^{2+} (c), pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm, dengan pengamatan visual dan pengujian dengan spektrofotometer UV-Vis.	51
Gambar 4.10	Pengaruh penambahan garam NaCl 1 M pada NPP tanpa PVA (a) dan NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (b), dengan rasio Indikator:NaCl 10:2 (v:v).	53
Gambar 4.11	Pengujian NPP tanpa PVA yang ditambahkan garam NaCl 1 M pada indikator (a) sebelum deteksi. Hasil uji berturut-turut dari kiri ke kanan pada ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , dan Hg^{2+} pada konsentrasi 1000 ppm (b).....	55
Gambar 4.12	Pengujian NPP-PVA yang ditambahkan garam NaCl 1 M pada indikator (a) sebelum deteksi. Hasil uji berturut-turut dari kiri ke kanan pada ion Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , dan Zn^{2+} pada konsentrasi 1000 ppm (b).	55
Gambar 4.13	Hasil uji NPP tanpa PVA yang ditambahkan NaCl 1 M, kemudian direaksikan dengan larutan analit Hg^{2+} (a) dan larutan analit Cu^{2+} (b) pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.	56
Gambar 4.14	Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang ditambahkan NaCl 1 M, kemudian digunakan untuk deteksi analit Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b) pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.	57
Gambar 4.15	Hasil uji NPP-PVA (a) dan NPP-PVA dengan penambahan NaCl 1 M (b) pada larutan analit Cu^{2+} yang berasal dari garam $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.	59
Gambar 4.16	Hasil pengujian spektrum absorbansi UV-Vis NPP-PVA yang ditambahkan NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v) dan disimpan hingga 15 hari. Spektrum absorbansi UV-Vis ditampilkan secara <i>overlay</i> (a) dan dibuat grafik penurunan absorbansi serta lebar pita (<i>bandwidth</i>) pada setengah tinggi puncak (b).	60
Gambar 4.17	Hasil uji NPP tanpa PVA yang dicampurkan dengan larutan analit Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b), kemudian ditambahkan larutan NaCl 1 M 1 ml pada masing-masing vial.....	61
Gambar 4.18	Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang	

dicampurkan dengan larutan analit Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b), kemudian ditambahkan larutan NaCl 1 M 1 ml pada masing- masing vial.	62
Gambar 4.19 Hasil uji indikator terpilih pada logam analit Cu^{2+} dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm.....	63
Gambar 4.20 Hasil uji indikator terpilih pada filtrat destruksi basah makroalga merah <i>Kappaphycus alvarezii</i> dengan metode adisi (<i>spiking</i>) untuk mendapatkan konsentrasi filtrat: 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm.	64
Gambar 4.21 Hasil uji nanopartikel perak (a) pada larutan logam Pb^{2+} (b), Mn^{2+} (c), dan Cd^{2+} (d), dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.	72
Gambar 4.22 Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (a) dan PVA 2% (b/v) (b) pada larutan analit Hg^{2+} dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.	72
Gambar 4.23 Larutan analit ion Pb^{2+} (a), Cd^{2+} (b), Mn^{2+} (c), Zn^{2+} (d), Hg^{2+} (e), dan Cu^{2+} (f), pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm, sebelum diujikan dengan larutan indikator.	73
Gambar 4.24 Hasil uji untuk membuktikan bahwa perubahan warna bukan disebabkan oleh salah satu komponen indikator saja, antara lain air rebusan daun bisbul (a), NaCl 1 M (b), dan PVA 1% (b/v) (c), pada larutan analit Cu^{2+} dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.	74
Gambar 4.25 Hasil destruksi basah makroalga merah <i>Kappaphycus</i> <i>alvarezii</i> yang ditampung sebanyak 1 ml untuk diujikan dengan indikator terpilih.	74
Gambar 4.26 Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) tersimpan dalam temperatur ruangan ($23^{\circ}C$) (a) dan temperatur dingin ($10^{\circ}C$) yang direaksikan dengan NaCl pada rasio 10:2 (v:v), kemudian diujikan pada larutan analit Cu^{2+} 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.....	75
Gambar 4.27 Perubahan warna dalam uji kolorimetri pada filtrat destruksi basah <i>Kappaphycus alvarezii</i> hilang seluruh warnanya di tiap konsentrasi dalam waktu 6 jam.	75
Gambar 4.28 Kurva kalibrasi hasil pengujian terhadap larutan analit Cu^{2+} (dari garam $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) menggunakan larutan indikator NPP termodifikasi PVA untuk perhitungan <i>limit of detection</i> (LOD) berdasarkan hasil spektrofotometer UV-Vis.....	76

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Aplikasi Nanopartikel dalam Berbagai Bidang	5
Tabel 2.2	Kandungan senyawa pada 8 spesies tanaman secara kualitatif, serta kemampuannya dalam sintesis nanopartikel perak.....	12
Tabel 2.3	Ukuran partikel dan karakteristik spektrum nanopartikel perak	17
Tabel 2.4	Batas maksimum cemaran logam pada rumput laut dan sayuran	23
Tabel 4.1	Pengolahan data spektrum absorbansi UV-Vis nanopartikel perak tanpa PVA, disimpan dalam temperatur ruangan (23°C).....	78
Tabel 4.2	Pengolahan data spektrum absorbansi UV-Vis nanopartikel perak tanpa PVA, disimpan dalam temperatur dingin (10°C).....	78
Tabel 4.3	Pengolahan data NPP termodifikasi PVA 1% (b/v), kemudian disimpan dalam temperatur ruang (23°C).....	79
Tabel 4.4	Pengolahan data NPP termodifikasi PVA 1% (b/v), kemudian disimpan dalam temperatur dingin (10°C).....	79
Tabel 4.5	Hasil susut pengeringan sampel makroalga merah <i>Kappaphycus alvarezii</i>	80
Tabel 4.6	Tabel rangkuman hasil uji indikator	80
Tabel 4.7	Data serapan dalam pembuatan kurva kalibrasi hasil pengujian terhadap larutan analit Cu ²⁺ (dari garam CuSO ₄ ·5H ₂ O) menggunakan larutan indikator NPP termodifikasi PVA setelah direaksikan selama 15 menit.....	81
Tabel 4.8	Perhitungan LOD dan LOQ larutan indikator NPP termodifikasi PVA dalam mendeteksi larutan analit Cu ²⁺ (dari garam CuSO ₄ 5H ₂ O)	81

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Cara memperoleh persamaan garis linier	83
Lampiran 2. Cara perhitungan persentase susut pengeringan	84
Lampiran 3. Glossarium.....	85
Lampiran 4. Sertifikat analisis timbal (II) nitrat	87
Lampiran 5. Sertifikat analisis tembaga (II) sulfat pentahidrat.....	88
Lampiran 6. Spesifikasi tembaga (II) klorida	89
Lampiran 7. Spesifikasi Raksa (II) Klorida	90
Lampiran 8. Spesifikasi polivinil alkohol	91
Lampiran 9. Spesifikasi Seng (II) Klorida	92
Lampiran 10. Sertifikat analisis Mangan (II) Sulfat	93
Lampiran 11. Hasil determinasi tanaman bisbul (<i>Diospyros discolor</i>).....	94
Lampiran 12. Hasil identifikasi makroalga merah (<i>Kappaphycus alvarezii</i>).....	95
Lampiran 13. Hasil analisis <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA) pada NPP umur 1 pekan.....	96

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Nanopartikel merupakan bagian dari nanoteknologi yang sangat populer dan semakin pesat perkembangannya sejak awal tahun 2000. Hal ini disebabkan oleh manfaat dan dampaknya yang sangat luas dalam kehidupan manusia. Manfaat dan aplikasi nanopartikel saat ini telah berkembang di berbagai bidang, antara lain di bidang lingkungan, biomedis, perawatan kesehatan, pertanian dan pangan, tekstil, industri, elektronika, serta energi (Tsuzuki, 2009).

Preparasi nanopartikel secara garis besar dapat dilakukan secara *top-down* dan *bottom up*. Metode *top-down* umumnya memerlukan peralatan yang mahal dan dilakukan dengan cara fisika. Metode *bottom-up* dilakukan secara kimiawi menggunakan bahan-bahan kimia, namun umumnya bahan-bahan kimia tersebut beracun dan menjadi polutan bagi lingkungan (Kumar & Yadav, 2009; Parsons, *et al.*, 2007; Tolaymat, *et al.*, 2010).

Metode alternatif lain untuk sintesis nanopartikel adalah dengan pemanfaatan makhluk hidup sebagai agen biologi pada proses sintesisnya yang dikenal sebagai biosintesis (Kumar & Yadav, 2009; Mohanpuria, *et al.*, 2008). Kelebihan utama dari metode ini dibandingkan dengan metode secara fisika dan kimia adalah dari segi prosesnya yang sederhana, jauh lebih murah, dan minim dalam penggunaan bahan kimia yang berbahaya. Biosintesis nanopartikel diduga melibatkan senyawa-senyawa organik seperti enzim, protein dan karbohidrat ataupun kelompok senyawa metabolit sekunder dari tumbuhan, seperti flavonoid dan terpenoid (Shankar, Rai, Ahmad, & Sastry, 2004). Senyawa-senyawa tersebut jauh lebih aman dan tidak membahayakan. Oleh karena itu, metode biosintesis dikenal juga sebagai metode *green synthesis* (Shikuo Li, *et al.*, 2007).

Nanopartikel perak hasil biosintesis telah diketahui mampu mendeteksi keberadaan logam berat, namun belum cukup selektif secara kolorimetri karena memberikan perubahan warna yang serupa pada beberapa logam (Dewi, 2012). Selain itu, stabilitas dari nanopartikel perak sebagai indikator kolorimetri logam masih perlu ditingkatkan (Handayani 2011). Telah diketahui pula bahwa

modifikasi nanopartikel perak dengan ligan berupa polimer dapat berfungsi sebagai penstabil sekaligus mempengaruhi agregasi antarpartikel dengan larutan analit yang dikenal sebagai sensor agregasi. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dilakukan upaya peningkatan selektivitas nanopartikel perak dengan modifikasi menggunakan polivinil alkohol. Upaya peningkatan sensitivitas indikator kolorimetri juga perlu dilakukan setelah peningkatan selektivitasnya berhasil dilakukan.

Handayani (2011) telah berhasil melakukan deteksi ion logam Hg^{2+} , Cu^{2+} , dan Zn^{2+} menggunakan nanopartikel perak (NPP) hasil biosintesis menggunakan agen pereduksi pada air rebusan daun bisbul (*Diospyros discolor* WILLD.), namun masih dalam konsentrasi yang sangat besar, yaitu 1000 ppm. NPP yang dijadikan indikator juga cenderung tidak stabil berdasarkan karakterisasi spektrum UV-Vis dari NPP tersebut. Selektivitas dari NPP juga masih rendah ditandai dengan perubahan warna yang serupa pada analit Cu^{2+} dan Hg^{2+} . Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi NPP dengan polivinil alkohol untuk memperbaiki sifat dari NPP sebagai indikator.

Sebagai negara kepulauan dengan jumlah pulau mencapai 17.504 buah dan panjang pantai hingga 81.000 km, Indonesia memiliki peluang dan potensi yang sangat besar sebagai produsen dan eksportir rumput laut terbesar di dunia. Saat ini terdapat sekitar 782 jenis rumput laut (makroalga) yang hidup di perairan Indonesia. Berdasarkan data FAO tahun 2008, Indonesia adalah negara terbesar ketiga sebagai produsen rumput laut, setelah China dan Filipina. Tetapi, apabila dilihat dari sisi nilai ekspor, Indonesia masih kalah tertinggal dari negara-negara dengan volume ekspor yang lebih rendah (Majus, 2009). Hal ini terjadi karena permasalahan mutu dan kualitas produk yang masih kalah penjaminannya dibandingkan negara-negara tersebut. Salah satu bagian penjaminan kualitas rumput laut adalah kandungan logam yang ada di dalamnya.

Makroalga juga diklasifikasikan berdasarkan pigmen warna yang dimilikinya. Pigmen warna pada makroalga ini dapat dimanfaatkan untuk melihat kemungkinan adanya gangguan akibat pigmen tersebut serta kandungan zat-zat organik yang ada pada sampel dalam aplikasi pengujian keberadaan logam secara kolorimetri di dalam sampel.

Universitas Indonesia

Potensi pemanfaatan nanopartikel perak sebagai indikator kolorimetri logam masih perlu dikembangkan. Hal ini menggugah peneliti untuk mengembangkan hasil biosintesis nanopartikel perak sebagai indikator logam secara semikuantitatif dengan uji coba pada sampel makroalga Indonesia. Metode ini dikembangkan untuk melengkapi dan memudahkan metode analisis lain yang prosesnya cukup kompleks dengan biaya analisis yang lebih mahal seperti pada AAS dan ICP. Dengan adanya metode yang dapat dilakukan langsung di lapangan (*in situ*), diharapkan metode ini dapat meningkatkan efisiensi dari pengukuran logam terhadap sampel, karena sampel telah berhasil dilakukan skrining logam di dalamnya secara semikuantitatif sebelum dibawa ke laboratorium. Pengujian logam berat yang cepat, mudah, dan terjangkau sangat diperlukan karena keberadaan logam berat dapat berbahaya akibat sifatnya yang tidak dapat didegradasi serta cenderung mengalami bioakumulasi (Darmono, 1995).

1.2 Perumusan masalah dan ruang lingkup penelitian

Perumusan masalah berdasarkan latar belakang yang telah disampaikan adalah sebagai berikut:

- Bagaimana metode modifikasi nanopartikel perak (NPP) dengan PVA?
- Bagaimana pengaruh modifikasi PVA terhadap NPP?
- Bagaimana prosedur peningkatan sensitivitas NPP?
- Bagaimana prosedur dan hasil analisis menggunakan indikator terpilih pada sampel makroalga merah (*Kappaphycus alvarezii*)?

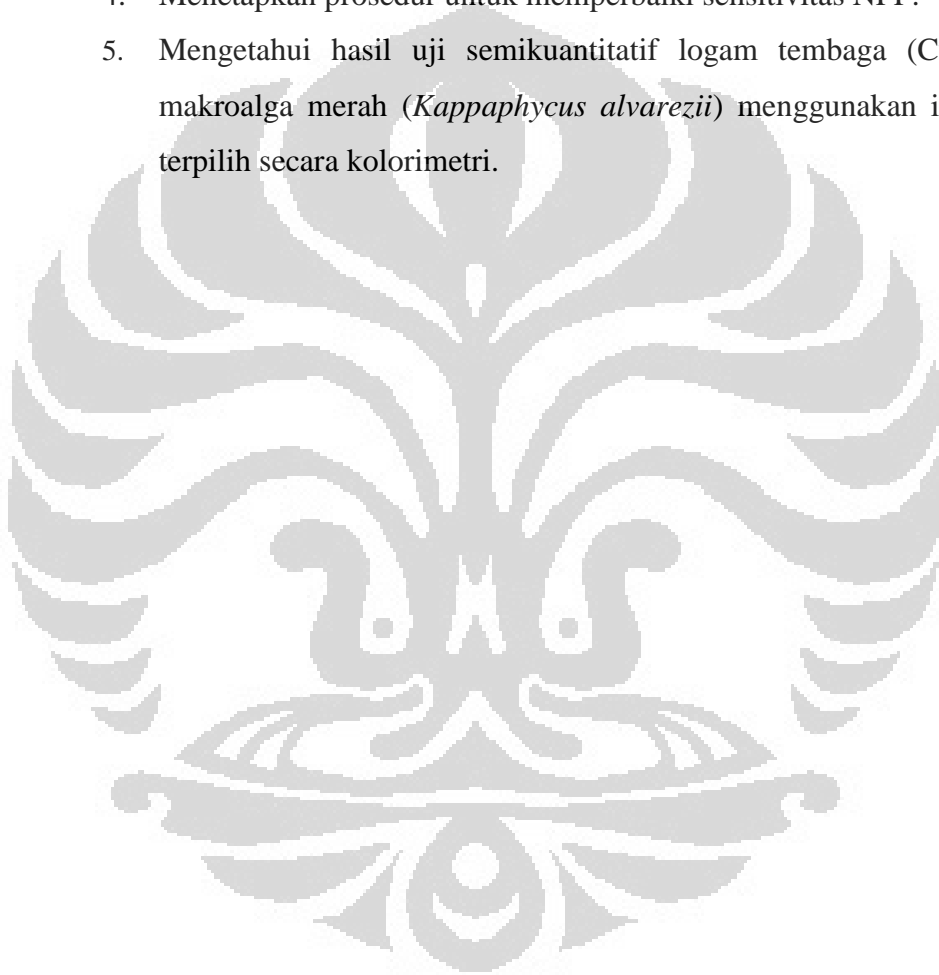
Ruang lingkup penelitian ini adalah Kimia Farmasi.

1.3 Metode Penelitian

Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode eksperimental laboratorium.

1.4 Tujuan penelitian

1. Memperoleh nanopartikel perak (NPP) dengan biosintesis menggunakan air rebusan daun kering Bisbul (*Diospyros discolor* Willd.)
2. Meningkatkan selektivitas dan stabilitas NPP.
3. Mengetahui kemampuan NPP termodifikasi PVA dalam pengujian pada analit.
4. Menetapkan prosedur untuk memperbaiki sensitivitas NPP.
5. Mengetahui hasil uji semikuantitatif logam tembaga (Cu) pada makroalga merah (*Kappaphycus alvarezii*) menggunakan indikator terpilih secara kolorimetri.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Perkembangan nanosains dan nanoteknologi

Nanosains adalah ilmu yang mempelajari sifat materi yang berukuran 1-100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Sementara itu, nanoteknologi adalah teknik untuk mendesain dan menyusun materi pada skala nano yang memungkinkan untuk memanfaatkan dan merekayasa struktur atom per atomnya (Yokoyama, 2007). Pada skala nano, modifikasi materi dapat dilakukan untuk menciptakan materi yang memiliki ukuran, struktur, dan sifat yang dikehendaki dengan lebih efektif dan efisien. Materi berupa nanopartikel memiliki sifat yang unik, yang dapat dikontrol dan dimodifikasi ukuran, bentuk, sifat kimia, serta fungsionalisasi permukaannya (Nagarajan & Hatlon, 2008). Nanopartikel memiliki beberapa morfologi seperti sferis, silinder, platelet, tube, dan lain-lain.

Biasanya nanopartikel didesain dengan memodifikasi permukaan sesuai dengan kebutuhan aplikasi spesifik yang diinginkan. Nanopartikel dapat dibuat melalui pendekatan sejumlah rute sintesis berbasis fase gas, likuid atau fase padat. Nanopartikel yang disintesis harus dimodifikasi permukaannya pada beberapa kasus untuk menstabilkan nanopartikel karena partikel berskala nano menyebabkan sifatnya sangat reaktif secara kimia dan/atau agregasi secara fisik. Nanopartikel menyediakan *building block* yang fundamental untuk bermacam-macam aplikasi nanoteknologi (Nagarajan & Hatlon, 2008).

Potensi nanoteknologi untuk mengembangkan sistem pangan, pertanian, kesehatan, tekstil, material, teknologi informasi, komunikasi, dan sektor energi telah diteliti dengan baik di sejumlah negara berkembang. Tsuzuki (2009) menyebutkan beberapa aplikasi penggunaan nanopartikel sebagai berikut:

Tabel 2.1. Aplikasi Nanopartikel dalam Berbagai Bidang

No	Bidang	Aplikasi
1	Tekstil	Bahan antinoda, bahan penutup luka, bahan penghantar listrik, serat polimer alami/sintesis
2	Kesehatan dan biomedis	Terapi kanker, boimarker, pengantar obat,

		pencitraan (MRI, IR), antibakteri, pelepasan obat yang terkontrol, proteksi UV
3	Industri	Katalis bahan kimia, pigmen nano, tinta nano, teknik refraktif indeks
4	Pangan dan Pertanian	Nutrasetikal, fungisida, katalis pemroses makanan, sensor analisis keamanan pangan, pengemas makanan
5	Elektronik	Sensor dengan sensitivitas yang tinggi, komputer quantum, sensor kimia, sensor gas, magnet berkekuatan tinggi, laser kuantum
6	Lingkungan	sensor pengawasan polusi, katalis lingkungan, penangkap polutan, , penanganan air limbah
7	Energi	Katalis <i>fuel cell</i> , fotokatalisis produksi hidrogen, katalis zat tambahan bahan bakar

Pengembangan nanoteknologi meliputi berbagai disiplin ilmu, antara lain ilmu fisika, kimia, dan biologi. Seiring perkembangan nanoteknologi yang sangat pesat, banyak peneliti sebelumnya telah berusaha melakukan sintesis nanopartikel secara fisika, kimia, atau biologi. Salah satu pencapaian yang telah dicapai peneliti sebelumnya adalah memulai eksplorasi sintesis nanopartikel logam berbasis biologi, yaitu dengan menggunakan ekstrak daun dan mikroorganisme (bakteri dan jamur) (Leela & Vivekanandan, 2008).

2.2. Biosintesis ekstraseluler nanopartikel perak (NPP)

Penggunaan nanopartikel logam mengalami perkembangan yang cepat untuk aplikasi dalam bidang katalisis, biosensor, elektronik dan optik. Di antara logam mulia yang efektif untuk dikembangkan sebagai nanopartikel, yaitu Ag, Pt, Au, dan Pd. Nanopartikel perak (NPP) memiliki peran signifikan dalam ruang lingkup biologi dan obat (Moores & Goettmann, 2006; Leela & Vivekanandan, 2008). Dalam pengujian kolorimetri, NPP memiliki beberapa keunggulan dibanding nanopartikel emas karena NPP memiliki koefisien molar absorpsi yang lebih tinggi dibanding nanopartikel emas pada ukuran yang sama sehingga

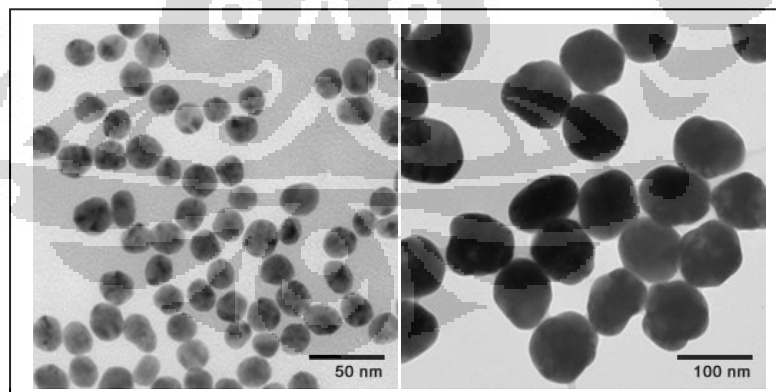
karakterisasinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis akan lebih tampak. Namun, kekurangan dari NPP adalah kestabilan kimianya yang rendah sehingga pengembangan terbaru NPP juga meliputi usaha untuk melindungi NPP secara efisien sehingga stabilitas kimianya meningkat (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, & Zadarenko, 2010).

Pengembangan proses eksperimen secara biologi untuk sintesis nanopartikel termasuk ke dalam cabang penting pada nanoteknologi. Nanopartikel logam dapat disintesis dengan beberapa metode menggunakan proses dengan fase gas, cairan, atau padat. Teknik pembuatan dapat dibagi menjadi dua kategori: pendekatan *bottom-up* (dimulai dari senyawa/molekuler yang direaksikan/dikembangkan menjadi nanopartikel) dan *top-down* (reduksi ukuran partikel menjadi nanopartikel). Namun demikian, metode fisika (*top-down*) dan kimia (*bottom-up*) tersebut penuh dengan masalah seperti penggunaan pelarut yang berbahaya, adanya limbah yang dihasilkan, dan memerlukan energi yang tinggi. Oleh karena itu, Suatu prosedur sintesis nanopartikel logam yang lebih ramah lingkungan perlu dikembangkan. Pendekatan yang menjanjikan untuk memperoleh tujuan tersebut adalah dengan memanfaatkan sumber biologi dari alam. Tanaman, ganggang, jamur, bakteri dan virus telah digunakan untuk produksi nanopartikel logam dengan biaya yang rendah, energi yang efisien, dan tidak toksik (Thakkar *et al.*, 2010 & Nagarajan, 2008)

Proses biosintesis nanopartikel logam dengan memanfaatkan agen biologi dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain jenis organisme dan konsentrasi pereduksi atau prekursor. Agen biologi diduga berperan sebagai pereduksi, penstabil, atau keduanya pada proses pembentukan nanopartikel (Chandran *et al.*, 2006; Tolaymat *et al.*, 2010). Penggunaan agen biologi dalam proses sintesis nanopartikel ialah memanfaatkan senyawa-senyawa organik yang terkandung dalam makhluk hidup. Hal ini cenderung lebih aman dan ramah lingkungan dibandingkan dengan penggunaan bahan-bahan kimia anorganik. Biosintesis nanopartikel diduga melibatkan senyawa-senyawa organik seperti enzim (superoksida dismutase, katalase, glutathion, peroksidase), protein (metalotionin, fitokelatin) (Jha *et al.*, 2009), karbohidrat (gula-gula pereduksi), atau kelompok

senyawa metabolit sekunder, seperti flavonoid dan terpenoid (Shankar, Rai, Ahmad, & Sastry, 2004).

Biosintesis nanopartikel dengan ekstrak tanaman sekarang ini sedang mengalami perkembangan (Leela & Vivekanandan, 2008). Telah diketahui pula bahwa waktu yang dibutuhkan tanaman untuk mereduksi ion Ag^+ dengan sempurna lebih cepat dibandingkan bakteri dan jamur yang menghabiskan waktu antara 24 jam hingga 124 jam (Thakkar, Mhatre, & Parikh, 2010). Studi literatur menunjukkan bahwa agen tumbuhan yang digunakan untuk biosintesis dapat berupa air rebusan, getah, ekstrak, ataupun hasil jus dari bagian tumbuhan, seperti bagian daun, buah, dan biji (Handayani, Bakir, Imawan, & Purbaningsih, 2010). Prinsip kerja tanaman dalam membentuk nanopartikel perak adalah dengan kemampuan tanaman dalam mereduksi AgNO_3 menjadi nanopartikel perak $\text{Ag} (0)$ (Kumar & Yadav, 2009). Terdapat beberapa dugaan senyawa yang terlibat dalam proses reduksi AgNO_3 tersebut. Kumar & Yadav (2009) menduga bahwa komponen poli-ol dan heterosiklik larut air dalam tanaman merupakan komponen utama yang bertanggung jawab terhadap reduksi ion perak dan menstabilkan nanopartikel. Selain itu, Kumar *et al.*, (2008) juga melaporkan bahwa reduktase merupakan faktor yang terlibat dalam biosintesis dan stabilisasi nanopartikel.



Gambar 2.1 Foto TEM dari nanopartikel perak yang memiliki ukuran 20 nm (kiri) dan 80 nm (kanan). [Sumber: www.nanocomposix.com, diakses 5 Februari 2012 11:07 PM]

Nanopartikel perak (NPP) merupakan partikel logam perak yang memiliki ukuran <100 nm (Gambar 2.1). Pemilihan NPP sebagai produk hasil biosintesis berdasarkan potensinya yang luas untuk dikembangkan dalam berbagai bidang

aplikasi. Perak merupakan salah satu logam yang memiliki kualitas optik yang cukup baik setelah emas dengan harga yang lebih terjangkau. Selain itu, potensi pengembangan NPP di berbagai bidang terbuka luas, diantaranya sebagai sensor dan antibiotik (Dubey, Badauria, & Kushwah, 2009). Kelemahan dari NPP terletak pada sifatnya yang sedikit tidak stabil dibandingkan dengan nanopartikel emas (Caro *et al.*, 2010).

Nanopartikel perak dapat disintesis dari beberapa bagian tumbuhan. Air rebusan daun dari *Aloe vera* (Chandran *et al.*, 2006), *Azadirachta indica* (Shankar *et al.*, 2004) dan *Geranium* (Shankar *et al.*, 2003), dilaporkan dapat digunakan untuk biosintesis nanopartikel perak. Pada *Carica papaya* (Jain, 2009) dimanfaatkan gerusan buahnya, *Jatropha curcas* (Bar *et al.*, 2009) dimanfaatkan getahnya, *Syzygium cumini* (Kumar *et al.*, 2010) dimanfaatkan ekstrak daun dan bijinya dan pada *Boswellia ovalifoliolata* (Ankana, 2010) dimanfaatkan serbuk kulit kayunya untuk biosintesis nanopartikel. Faktor-faktor yang menentukan karakteristik nanopartikel perak antara lain suhu yang dijaga, sumber tanaman, suhu inkubasi campuran reaksi sintesis nanopartikel, dan metode sintesis (Leela & Vivekanandan, 2008).

2.3 Pemanfaatan daun kering bisbul (*Diospyros discolor* Willd.) untuk biosintesis ekstraseluler nanopartikel perak

Indonesia sebagai negara yang kaya dengan sumber daya alam dan keanekaragaman hayati memiliki potensi untuk penelitian terkait dengan eksplorasi pemanfaatan tumbuhan sebagai agen biosintesis nanopartikel. Jenis-jenis tumbuhan tertentu diduga memiliki senyawa kimia yang berperan sebagai agen pereduksi walaupun belum semua mekanisme diketahui (Handayani, Bakir, Imawan, & Purbaningsih, 2010). Shankar *et al.*, (2004) meneliti potensi air rebusan daun *Azadirachta indica* untuk biosintesis nanopartikel perak. Kandungan flavonon atau terpenoid dalam daun *Azadirachta indica* diduga teradsorpsi pada permukaan nanopartikel logam. Adanya gula pereduksi dalam air rebusan juga diduga bertanggung jawab terhadap reduksi ion logam dan pembentukan nanopartikel logam. Sedangkan pada penelitian terhadap air rebusan daun *Cycas*, proses pembentukan nanopartikel diduga disebabkan oleh aktivitas redoks asam askorbat/asam dehidroaskorbat dan senyawa flavon serta keterlibatan glutathione

Universitas Indonesia

atau metalotionin dalam daun yang mereduksi ion perak dalam larutan (Jha *et al.*, 2009).

Handayani (2011) telah mengamati potensi delapan jenis air rebusan tumbuhan sebagai agen pereduksi perak serta variasi beberapa faktor yang mempengaruhi proses biosintesis tersebut. Dari delapan tanaman yang diteliti, yaitu *Azadirachta indica* (Mimba), *Centella asiatica* (Pegagan), *Cerbera manghas* (Bintaro), *Dillenia indica* (Dillenia), *Diospyros blancoi* (Bisbul), *Murraya paniculata* (Kemuning), *Pometia pinnata* (Matoa), dan *Phalleria macrocarpa* (Mahkota dewa), air rebusan daun Bisbul menghasilkan NPP yang paling banyak dan dalam waktu yang paling cepat. Penggunaan air rebusan daun kering Bisbul cenderung lebih baik terkait tingkat kestabilan dan kecenderungan keseragaman ukuran nanopartikel yang dihasilkan. Metabolit sekunder yang diduga berperan dalam reduksi ion perak dari tanaman ini adalah terpenoid. Namun, senyawa dengan karakter seperti apa yang sesungguhnya berperan dan mekanisme yang terjadi masih perlu dikaji lebih lanjut.

Handayani (2011) memperoleh air rebusan daun bisbul dengan mendidihkannya dalam *aquabidestillata* selama lima menit kemudian disaring. Berikut adalah klasifikasi dari tanaman bisbul (National Plant Data Center, 2000). Tanaman yang digunakan dalam penelitian telah dideterminasi spesiesnya di Balai Penelitian Tanaman Obat dan Aromatik (Balitro), Bogor.

Kingdom : Plantae
 Subkingdom : Tracheobionta
 Superdivisi : Spermatophyta
 Divisi : Magnoliophyta
 Kelas : Magnoliopsida
 Subkelas : Dilleniidae
 Orde : Ebenales
 Family : Ebenaceae
 Genus : Diospyros
 Spesies : *Diospyros discolor* Willd.

Handayani (2011) telah melakukan penelitian terkait kandungan senyawa yang terkandung dalam 8 spesies tumbuhan yang diuji coba untuk menghasilkan

nanopartikel perak. Penelitian dilakukan secara kualitatif dan diduga bahwa senyawa terpenoid berperan dalam pembentukan nanopartikel perak. Namun, hal ini perlu diteliti lebih lanjut agar diketahui senyawa spesifik pada tanaman yang mampu mereduksi perak menjadi nanopartikel.

2.4 Reaksi yang terjadi antara senyawa pereduksi pada air rebusan daun bisbul (*Diospyros discolor* WILLD.) dengan perak nitrat (AgNO_3)

Prinsip kerja tanaman dalam membentuk nanopartikel perak (NPP) adalah dengan kemampuan senyawa pada tanaman yang mampu mereduksi Ag yang bermuatan menjadi nanopartikel Ag (0) (Kumar *et al.*, 2008). NPP juga diduga akan dilindungi oleh senyawa yang terdapat pada tanaman setelah proses reduksi tersebut (Shankar, Ahmad, & Sastry, 2003). Jika proses reduksi terjadi secara intraseluler, ion logam akan terabsorpsi pada tanaman dan akan mengalami reduksi oleh proses metabolisme tanaman yang kompleks (Prasad & Jha, 2010).

Jenis-jenis tumbuhan tertentu diduga memiliki senyawa kimia yang berperan sebagai agen pereduksi walaupun belum semua mekanisme diketahui (Handayani, 2011). Pada tahun 2004, potensi air rebusan daun mimba (*Azadirachta indica*) telah diteliti untuk biosintesis NPP (Shankar *et al.*, 2004). Terdapat dugaan bahwa kandungan flavonon atau terpenoid dalam daun *Azadirachta indica* teradsorpsi pada permukaan nanopartikel logam. Gula pereduksi di dalam air rebusan juga diduga bertanggung jawab terhadap reduksi ion logam menjadi nanopartikel logam. Proses pembentukan nanopartikel oleh air rebusan daun *Cycas* diduga disebabkan oleh aktivitas redoks asam askorbat/ asam dehidroaskorbat, hinokiflavon, serta keterlibatan glutathion dan metalotionin, yang ada dalam daun *Cycas* (Jha & Prasad, 2009).

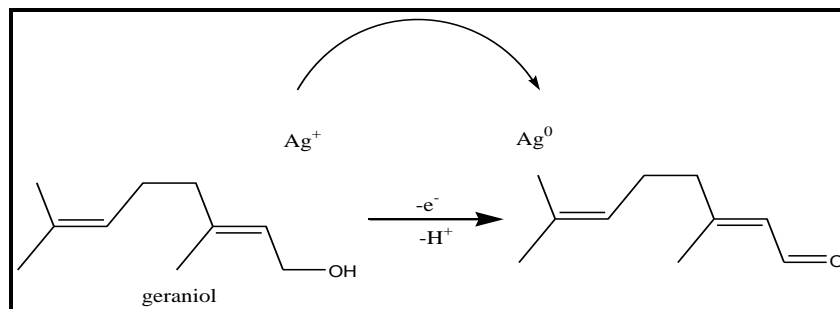
Tabel 2.2. menunjukkan hasil penelitian Handayani (2011) terhadap skrining kandungan senyawa yang ada pada tanaman secara kualitatif, serta kemampuan tanaman tersebut dalam pembentukan nanopartikel perak.

Tabel 2.2. Kandungan senyawa pada 8 spesies tanaman secara kualitatif, serta kemampuannya dalam sintesis nanopartikel perak.

No	Jenis Tanaman	Deteksi kelompok senyawa metabolit sekunder								Kemampuan Membentuk NPP
		Alkaloid	Flavanoid		Terpenoid	Fenol		Saponin		
			Rebusan daun segar	Rebusan daun kering		Rebusan daun segar	Rebusan daun kering	Rebusan daun segar	Rebusan daun kering	
1	Bisbul	-	+	-	+	+	+	+	+	+
2	Mimba	+	+	+	+	-	-	+	+	+
3	Pegagan	-	+	+	+	+	+	+	+	+
4	Dilenia	-	+	+	+	+	+	+	+	+
5	Bintaro	+	-	-	+	-	-	-	-	+
6	Kemuning	+	+	-	+	-	-	+	-	+
7	Matoa	-	+	+	+	+	+	+	+	+
8	Mahkota dewa	+	+	+	-	+	+	+	+	-

Tabel 2.2. menunjukkan bahwa daun kering mahkota dewa yang tidak teridentifikasi senyawa terpenoid di dalamnya, ternyata tidak memiliki kemampuan sintesis nanopartikel perak. Kandungan terpenoid yang teridentifikasi secara kualitatif pada 7 spesies lainnya diduga berkorelasi dengan kemampuannya dalam sintesis nanopartikel perak (NPP) (Handayani, 2011). Dalam penelitian tersebut, air rebusan daun kering bisbul menghasilkan NPP yang cenderung lebih baik terkait tingkat kestabilan dan kecenderungan distribusi ukuran partikel yang dihasilkan. Genus *Diospyros* diketahui kaya akan terpenoid golongan triterpen (Mallavadhani, Panda, & Rao, 1998). Penelitian tentang pengaruh terpenoid pada pembentukan NPP juga telah dilakukan oleh Shankar, Ahmad, & Sastry (2003) menggunakan ekstrak daun geranium. Ekstrak daun geranium diketahui mengandung terpenoid jenis citronellol dan geraniol dalam jumlah besar. Gugus hidroksil (-OH) yang ada pada terpenoid tersebut diduga teroksidasi menjadi karbonil (C=O), sedangkan Ag^+ tereduksi menjadi nanopartikel Ag^0 . Oleh karena itu, terpenoid diduga sebagai agen pereduksi ion Ag^+ menjadi nanopartikel Ag^0 .

Untuk mendukung kesimpulan tersebut, Safaepour (2009) menggunakan ekstrak geraniol untuk mereduksi ion perak dan menemukan bahwa geraniol memiliki kemampuan sintesis nanopartikel perak dengan mereduksi ion perak menjadi nanopartikel berukuran 1 hingga 10 nm. Mekanisme reaksi reduksi-oksidasi yang terjadi pada geraniol dan ion perak ditunjukkan pada gambar 2.2.



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi reduksi-oksidasi pada geraniol dan ion perak dalam biosintesis nanopartikel perak.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Handayani (2011), Shankar, *et al.* (2003), serta Safaepour (2009), diduga kuat bahwa terpenoid pada daun bisbul berperan dalam proses pembentukan nanopartikel perak (NPP). Namun, untuk mengetahui kepastian senyawa agen pereduksi secara spesifik, perlu dilakukan isolasi metabolit sekunder pada tanaman tersebut, kemudian mengujinya untuk digunakan dalam biosintesis NPP (Shankar, Ahmad, & Sastry, 2003).

2.5 Sifat dari nanopartikel perak (NPP)

Logam perak (Ag) merupakan unsur dengan nomor atom 47, memiliki massa atom sebesar 107,87 g/mol, dengan konfigurasi elektron $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$. Serapan dari nanopartikel perak pada panjang gelombang 400-500 nm selain melibatkan resonansi awan elektron yang terjadi pada permukaan nanopartikel, juga terjadi akibat transisi antarpita pada sistem ($4d-5sp$) dalam energi yang lebih tinggi setelah disinari oleh sinar pada rentang panjang gelombang UV-Vis (Feldheim & Foss, 2002).

Sifat optis dari nanopartikel dapat dikarakterisasi dengan sistem spektroskopi. Hal ini dapat dilakukan karena serapan cahaya antara bentuk nanopartikel dengan bentuk ukuran yang bukan nanopartikel, memiliki panjang gelombang yang jauh berbeda (Hosokawa, 2007). Terbentuknya koloid nanopartikel perak ditandai dengan perubahan warna larutan dari bening menjadi kuning kecoklatan akibat eksitasi vibrasi permukaan plasmon pada nanopartikel perak (Shankar *et al.*, 2004). Apabila terjadi agregasi pada nanopartikel perak, warna koloid nanopartikel perak akan berubah menjadi warna agregat yang terbentuk (Solomon *et al.*, 2007). Oleh karena itu agen pengagregasi yang

ditambahkan pada koloid nanopartikel perak, dapat menyebabkan peningkatan interaksinya, baik antarnanopartikel maupun dengan larutan analit.

Agen pengagregasi yang sering digunakan adalah beberapa anion seperti Cl^- , SO_4^{2-} dan NO_3^- yang ditambahkan dalam bentuk garam. Telah diketahui bahwa urutan afinitas anion terhadap permukaan NPP yaitu $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. Afinitas relatif Cl^- lebih kuat dibanding anion lain pada permukaan NPP dan Cl^- diduga memiliki interaksi elektrostatik yang lebih besar dibanding NO_3^- dan SO_4^{2-} (Dong *et al.*, 2012). Adanya konsentrasi garam akan menyebabkan nanopartikel saling mendekat hingga terjadi interaksi dipol, misalnya ikatan van der Waals atau ikatan hidrogen, yang akan menyebabkan terjadinya agregasi (Sperling & Parak, 2010).

2.6. Karakterisasi nanopartikel

Karakterisasi nanopartikel dilakukan untuk mengetahui sifat-sifat dan struktur dari materi yang terbentuk. Nanopartikel memiliki berbagai macam bentuk dan ukuran. Nanopartikel logam umumnya memiliki karakteristik yang unik, seperti spektrum absorbansinya yang spesifik untuk jenis nanopartikel logam tertentu. Asosiasi nanopartikel dengan molekul lain juga dapat dipelajari dengan menggunakan berbagai peralatan yang disesuaikan dengan tujuannya. Peralatan yang bersifat mikroskopik digunakan untuk mengetahui bentuk, sebaran dan distribusi ukuran dari nanopartikel. Sementara peralatan yang bersifat spektroskopi digunakan untuk mengetahui spektrum absorbansi dan interaksi dengan senyawa tertentu (Patakfalvi, 2004; Kumar & Yadav, 2009).

Reaksi yang terjadi dalam pembentukan nanopartikel perak secara biosintesis dipelajari dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Distribusi ukuran dan bentuk nanopartikel yang dihasilkan dapat dikarakterisasi menggunakan TEM (*Transmission Electron Microscope*) (Patakfalvi *et al.*, 2004), XRD (*X-ray diffraction*), FTIR (*Fourier Transform Infrared*) (Shankar *et al.*, 2004), AFM (*Atomic Force Microscope*), SERS (*Raman Spectroscopy*) (Kumar & Yadav, 2009) dan SEM (*Scanning Electron Microscope*) (Leela & Vivekanandan, 2008). Distribusi ukuran partikel dapat pula dilihat menggunakan *Particle Size Analyzer* (Shabrina, 2011).

2.6.1 Spektrofotometer UV-Vis untuk karakterisasi nanopartikel perak

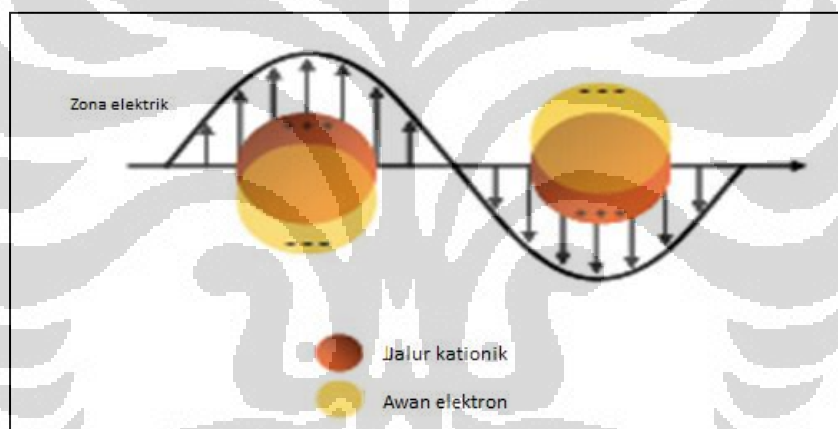
Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat yang selalu digunakan untuk mengonfirmasi terbentuknya NPP. Spektrum UV-Vis merupakan hasil interaksi antara radiasi elektromagnetik (REM) dengan molekul. REM merupakan bentuk energi radiasi yang mempunyai sifat gelombang dan partikel (foton) (Harmita, 2006).

Spektrofotometer dapat digunakan untuk mengukur besarnya energi yang diabsorpsi/diteruskan. Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi spektrum serapan, yaitu jenis pelarut (polar atau nonpolar), pH larutan, kadar larutan (konsentrasi tinggi dapat menyebabkan polimerisasi yang mengakibatkan perubahan spektrum serapan), tebal kuvet serta lebar celah (makin lebar celah maka serapan juga makin lebar, cahaya makin polikromatis, resolusi serta puncak-puncak kurva menjadi tidak sempurna). Spektrum serapan dapat berubah ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi (frekuensi rendah), yang disebut *red shift* atau pergeseran batokromik, atau ke arah panjang gelombang yang lebih rendah (frekuensi tinggi), yang disebut *blue shift* atau pergeseran hipsokromik (Harmita, 2006).

Absorbansi cahaya pada spektrofotometer UV-Vis dapat melibatkan atom tunggal yang memiliki elektron terluar yang tidak lengkap. Spektrum serapan senyawa ini merupakan hasil dari proses transfer muatan dimana suatu elektron dipindahkan dari ion negatif menuju ion positif. Spektrum seperti ini akan mengalami perubahan dengan perubahan gugus pengompleks (Harmita, 2006).

Seperti telah dijelaskan di atas, spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengonfirmasi apakah nanopartikel yang disintesis telah terbentuk. Nanopartikel perak memiliki absorpsi yang kuat pada panjang gelombang antara 400 hingga 500 nm, sedangkan nanopartikel emas memiliki spektrum di kisaran 550 nm (Solomon *et al.*, 2007; Leela & Vivekanandan, 2008). Nanopartikel perak stabil yang dihasilkan ditandai dengan terbentuknya koloid perak berwarna kuning. Namun, tidak selalu ada korelasi antara intensitas warna dengan meningkatnya absorbansi.

Pada pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis, *localized surface plasmon resonance* (LSPR) memiliki hubungan dengan warna larutan nanopartikel perak. LSPR merupakan osilasi gabungan dari elektron konduksi pada nanopartikel. Eksitasi LSPR diinduksi oleh medan listrik dari cahaya datang dimana resonansi terjadi (Moores & Goettmann, 2006). Perpindahan awan elektron karena medan listrik membuat permukaan bermuatan, positif dimana kekurangan awan elektron, negatif dimana awan elektron terkonsentrasi. Ketika resonansi terjadi, muncul pita absorpsi yang kuat dari plasmon permukaan. Posisi, bentuk, dan intensitas LSPR merupakan fungsi beberapa faktor, seperti bentuk, ukuran, komposisi partikel, jarak antar partikel, spesies yang teradsorpsi, serta konstanta dielektrik medium (Moores & Goettmann, 2006). Skema representasi awan elektron dalam nanopartikel digambarkan pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Skema representasi osilasi awan elektron dalam nanopartikel karena efek medan elektromagnetik (telah diolah kembali) [Sumber: Moores & Goettmann, 2006]

Nilai spektrum puncak absorbansi dari NPP yang spesifik menunjukkan karakter dari *surface plasmon resonance* (SPR) dari partikel berukuran nano (Leela & Vivekanandan, 2008; Kumar & Yadav, 2009). SPR merupakan hasil eksitasi dari *surface plasmon vibration* oleh cahaya terhadap suatu struktur yang berukuran nanometer (Shankar, 2004). Resonansi plasmon yang terjadi akan memberi serapan pada pengukuran menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Serapan antara 400-500 nm tersebut menunjukkan adanya partikel berukuran nano (Solomon *et al.*, 2007; Leela & Vivekanandan, 2008; Kumar & Yadav, 2008).

Peningkatan karakteristik puncak terjadi dengan peningkatan waktu reaksi dan konsentrasi dari ekstrak tanaman dan ion perak (Kumar & Yadav, 2008).

Dari hasil spektrofotometer, nilai absorbansi dapat digunakan untuk memprediksi jumlah NPP yang terbentuk. Sementara itu, spektrum panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) dapat menunjukkan sebaran ukuran dari nanopartikel yang dihasilkan. Dari grafik kurva Gaussian hasil spektrofotometer UV-Vis, juga dapat dihitung nilai *Spectral Bandwidth* pada setengah tinggi puncak yang merupakan nilai lebar (dalam nm) absorpsi pada setengah tinggi puncak. Nilai *Spectral Bandwidth* tersebut berkorelasi dengan distribusi ukuran partikel dimana semakin kecil nilainya, distribusi ukuran partikelnya semakin *monodisperse*. Tabel 2.3 menunjukkan kisaran ukuran NPP yang dihasilkan berdasarkan nilai λ_{maks} dan *spectral bandwidth* pada setengah tinggi puncak absorpsi.

Tabel 2.3. Ukuran partikel dan karakteristik spektrum nanopartikel perak

Ukuran Partikel (nm)	λ maks (nm)	<i>Spectral bandwidth</i> (nm)
10-14	395-405	50-70
35-50	420	100-110
60-80	438	140-150

[Sumber: Solomon et al.,2007]

2.6.2 Particle Size Analyzer (PSA)

Metode pengukuran distribusi ukuran nanopartikel menggunakan PSA dinilai lebih akurat dalam menentukan distribusi ukuran partikel dibandingkan metode analisa gambar. Metode PSA merupakan metode dengan prinsip *dynamic light scattering* (DLS). Metode pengukuran menggunakan PSA dapat berupa metode basah dengan menggunakan media pendispersi serta metode kering dengan memanfaatkan udara atau aliran udara untuk melarutkan partikel dan membawanya ke *sensing zone*. Pengukuran partikel dengan menggunakan PSA umumnya menggunakan metode basah agar partikel tidak saling beraglomerasi (menggumpal). Prinsip penggunaan dengan metode basah tersebut membuat PSA

mampu mengukur ukuran partikel dari partikel tunggal. Hasil pengukuran dalam bentuk distribusi sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel (Rawle, 2010).

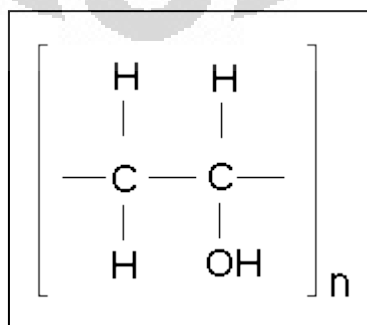
Alat yang digunakan untuk mengukur distribusi ukuran partikel pada penelitian ini adalah *zetasizer nanoseries*. Instrumen ini dapat mengukur ukuran partikel dengan rentang 0,6 nm- 10 μ m. Alat ini memiliki komponen pokok berupa laser, sel, detektor, attenuator, kolektor, dan komputer. Laser yang digunakan pada alat ini memiliki panjang gelombang 532 nm.

Ukuran partikel yang diukur menggunakan *dynamic light scattering* (DLS) yaitu diameter dari lingkaran partikel yang terdifusi dengan kecepatan yang sama pada saat pengukuran. Prinsip kerja alat ini adalah pengukuran gerak brown partikel pada sampel dengan prinsip DLS, kemudian diinterpretasikan dengan perangkat lunak (Shabrina, 2011).

Gerak brown adalah gerak acak pada partikel di dalam cairan yang disebabkan tumbukan antarmolekul di sekitarnya. Kecepatan pergerakan ini digunakan untuk menganalisis ukuran partikel. Partikel berukuran kecil akan bergerak lebih cepat dibandingkan partikel berukuran besar.

2.7 Polivinil alkohol (PVA) dan peranannya pada nanopartikel

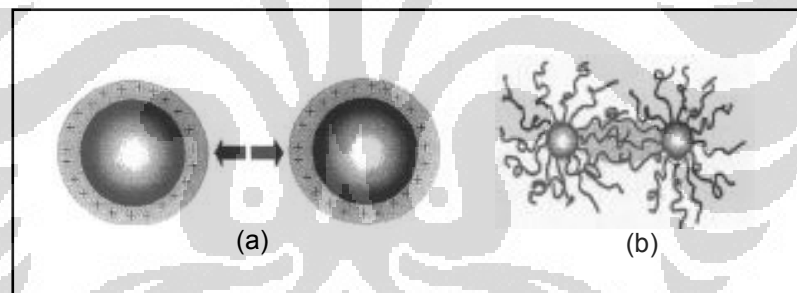
Polivinil alkohol (PVA) adalah polimer $(C_2H_4O)_n$ dengan nilai n rata-rata antara 500-5000. Berbagai berat molekul dari polivinil alkohol telah dijual secara komersial. Secara fisik, PVA merupakan serbuk tak berbau, berwarna putih hingga krem. PVA larut dalam air panas dan kelarutannya meningkat seiring dengan penurunan berat molekul. Gambar 2.4 menunjukkan struktur formula dari PVA.



Gambar 2.4. Struktur formula dari polivinil alkohol [sumber: The Merck Index--XI Ed.--No. 7562, halaman 1208]

PVA telah diketahui dapat digunakan sebagai penstabil pada nanopartikel emas (Pimpang & Chopuun, 2010). PVA juga berfungsi mempertahankan agregasi yang terjadi ketika larutan indikator diuji dengan analit tertentu (Sang & Won, 2002). Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan modifikasi dengan PVA untuk melihat pengaruhnya pada nanopartikel perak hasil *green synthesis*.

Fungsionalisasi nanopartikel perak dengan PVA dilakukan dengan tujuan meningkatkan kestabilan dan reaktivitas nanopartikel (Nagarajan & Hatlon, 2008). Kestabilan nanopartikel secara umum bisa didapatkan dengan dua cara, yaitu stabilisasi elektrostatis dan stabilisasi sterik. Stabilisasi elektrostatis terjadi berdasarkan ion yang teradsorpsi pada permukaan sehingga membentuk *electrical double layer* dan menghasilkan gaya tolak coulomb antarpartikel. Stabilisasi sterik terjadi berdasarkan adsorpsi pada permukaan nanopartikel oleh molekul yang besar seperti surfaktan dan polimer (Dutta & Sugunan, 2004). Kedua mekanisme tersebut digambarkan pada gambar 2.5.

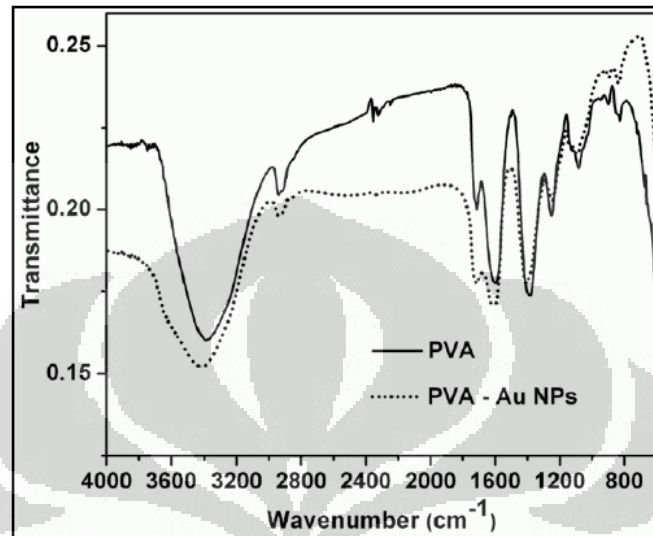


Gambar 2.5. Mekanisme stabilisasi nanopartikel oleh modifikator, yaitu stabilisasi elektrostatis (a) dan stabilisasi sterik (b).

PVA yang merupakan polimer, memiliki kemampuan untuk menstabilkan nanopartikel melalui mekanisme stabilisasi sterik (Pimpang & Chopuun, 2010). Stabilisasi sterik oleh PVA terhadap nanopartikel perak (NPP) terjadi dengan adanya pelapisan (*coating*) pada NPP oleh molekul besar berupa polimer secara sterik.

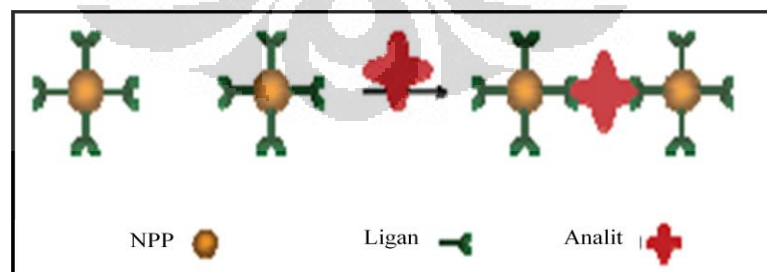
Pimpang & Choopun (2011) telah berhasil menstabilkan nanopartikel emas dengan melakukan karakterisasi nanopartikel emas tersebut dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan IR. Hasil pada spektrofotometer UV-Vis menunjukkan nanopartikel emas yang stabil memiliki panjang gelombang

maksimum yang tetap pada 520 nm hingga umur nanopartikel emas 700 jam. Tanda telah terjadinya modifikasi nanopartikel oleh PVA juga ditandai dengan pergeseran hipsokromik pada spektrum vibrasi nanopartikel emas sebagaimana digambarkan pada gambar 2.6



Gambar 2.6. Hasil spektrum vibrasi PVA (atas) dan PVA-Nanopartikel Emas (bawah) menggunakan spektrofotometer IR

Berdasarkan penelitian sebelumnya, diketahui adanya kecenderungan bahwa PVA mempunyai afinitas elektron yang lebih besar terhadap Cu^{2+} dibandingkan ion logam analit Mn^{2+} , Pb^{2+} , dan Zn^{2+} (Bakir, 2011). Prinsip dari interaksi analit dengan NPP termodifikasi ligan adalah terjadinya agregasi pada nanopartikel akibat interaksi analit dengan ligan. Interaksi tersebut dapat diilustrasikan sebagaimana gambar 2.7.



Gambar 2.7. Ilustrasi interaksi NPP termodifikasi ligan dengan analit

Ketika nanopartikel perak beragregasi dengan analit, agregat tersebut akan menginduksi penggabungan plasmon (sifat permukaan) interpartikel sehingga

akan menginduksi pergeseran LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) yang akan memperpendek jarak rata-rata antarpartikel sehingga terjadi perubahan warna larutan (Tolaymat *et al.*, 2010). Selain itu, penelitian mengenai penggunaan nanopartikel termodifikasi suatu ligan juga telah dilakukan menggunakan modifikator glutation untuk pendeteksian ion Ni^{2+} secara kolorimetri. Gugus fungsional pada glutation, berupa $-\text{NH}_2$ dan $-\text{COOH}$ akan membentuk kompleks dengan Ni^{2+} dan menyebabkan NPP termodifikasi glutation mengalami agregasi (Li, Cui, & Han, 2009). Penelitian terhadap kemampuan NPP termodifikasi ester triazol yang selektif terhadap ion Cd^{2+} juga telah dilakukan. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa ion logam tersebut memiliki ukuran yang sesuai untuk menduduki *binding site* pada cincin 1,2,3-triazol sehingga menginduksi agregasi NPP yang termodifikasi ester triazol (Li, Yao, Han, & Zhan, 2009).

2.8 Rumput laut dan hubungannya dengan logam berat

Alga merupakan tumbuhan tingkat rendah dan dibagi dalam empat kelas yaitu kelas Rhodophyta (ganggang merah), kelas Phaeophyta (ganggang coklat), Chlorophyta (ganggang hijau), dan Cyanophyta (ganggang hijau biru). Dari segi ukurannya dibagi menjadi dua, yaitu mikro dan makroalga. Makroalga ini populer dengan sebutan rumput laut dengan nama dagang internasional *seaweed*. Makroalga hidup di laut dan hampir seluruh mikroalga hidup di laut dan sebagian di air tawar.

Di Indonesia, diperkirakan terdapat 1800 jenis alga dan terdapat sekitar 782 jenis makroalga. Makroalga atau rumput laut yang terdapat di Indonesia yang merupakan jenis komersial dan merupakan komoditi ekspor adalah jenis yang umum digunakan sebagai sumber produksi produk pangan. Salah satu jenisnya adalah makroalga merah *Kappaphycus alvarezii* yang dibudidayakan di Pulau Pari, Kepulauan Seribu.

Kappaphycus alvarezii merupakan jenis rumput laut yang banyak dipelajari dan dikembangkan. Spesies ini juga banyak dibudidayakan di Pulau Pari, Kepulauan Seribu. Pemanfaatan *Kappaphycus alvarezii* antara lain sebagai minuman rumput laut dan sumber karaginan. Karaginan banyak digunakan pada sediaan makanan, sediaan farmasi dan kosmetik sebagai bahan pembuat gel,

pengental, dan penstabil. Spesies yang digunakan dalam penelitian telah dideterminasi di Pusat Penelitian Oseanografi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI), dengan hasil identifikasi sebagai berikut:

Divisi : Rhodophyta
 Kelas : Rhodophyceae
 Ordo : Gigartinales
 Famili : Solieriaceae
 Genus : *Kappaphycus*
 Spesies : *Kappaphycus alvarezii* (DOTY) DOTY



Gambar 2.8. Sampel makroalga *Kappaphycus alvarezii* yang didapatkan dari budidaya di pulau pari, kepulauan seribu. [Sumber: dokumentasi pribadi, 13 Mei 2012]

Sebagai negara kepulauan dengan jumlah pulau mencapai 17.504 buah dan panjang pantai hingga 81.000 km, Indonesia memiliki peluang dan potensi yang sangat besar sebagai produsen dan eksportir rumput laut terbesar di dunia. Saat ini terdapat sekitar 782 jenis rumput laut (makroalga) yang hidup di perairan Indonesia. Berdasarkan data FAO, Indonesia adalah negara terbesar ketiga sebagai produsen rumput laut, setelah China dan Filipina. Tahun 2007, Indonesia mampu memproduksi 1.733.705 ton rumput laut atau setara dengan 13,17 persen produksi rumput laut dunia. Dari sisi volume ekspor, Indonesia menempati posisi kedua setelah China dimana sejak tahun 1999 hingga 2006, Indonesia telah mengekspor 332.666 ton rumput laut dunia. Tetapi, apabila dilihat dari sisi nilai ekspor, Indonesia masih kalah tertinggal dari negara-negara dengan volume ekspor yang lebih rendah. Indonesia juga masih memiliki daya saing yang rendah

Universitas Indonesia

atas komoditi rumput laut di negara Jepang, Inggris, dan Prancis (Majus, 2009). Hal ini terjadi karena permasalahan mutu dan kualitas produk yang masih kalah penjaminannya dibandingkan negara-negara tersebut. Salah satu bagian penjaminan kualitas rumput laut adalah kandungan logam berat yang ada di dalamnya.

Berdasarkan SNI 7387:2009 tentang Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan, berikut adalah tabel yang menunjukkan batas maksimum cemaran logam berat pada rumput laut.

Tabel 2.4. Batas maksimum cemaran logam pada rumput laut dan sayuran

Logam berat	Batas maksimum (mg/kg)
Kadmium (Cd)	0,2
Merkuri (Hg)	0,03
Timbal (Pb)	0,5
Tembaga (Cu)	10

[sumber: Badan Standardisasi Nasional, 2009]

Logam berat yang berbahaya pada manusia jika terakumulasi melebihi batas aman antara lain: arsen (As), kadmium (Cd), timbal (Pb), merkuri (Hg), dan tembaga (Cu) (Darmono, 2001).

Logam kadmium menjadi populer setelah timbulnya pencemaran air sungai di wilayah Kumamoto Jepang yang menyebabkan keracunan pada manusia. Logam ini biasanya selalu tercampur dengan logam lain, terutama dalam pertambangan seng (Zn) dan timah hitam yang selalu ditemukan kadmium dengan kadar 0,2-0,4 % (Darmono, 1995).

Kadmium dan garamnya banyak digunakan dalam beberapa jenis pabrik untuk proses produksinya. Industri pelapisan logam adalah pabrik yang paling banyak menggunakan kadmium murni sebagai pelapis, begitu juga pabrik yang membuat Ni-Cd baterai. Bentuk garam Cd banyak digunakan dalam proses fotografi, gelas dan campuran perak, produksi foto-elektrik, foto-konduktor, dan fosforus. Kadmium asetat banyak digunakan pada proses industri porselen dan keramik.

Kadmium masuk ke dalam tubuh manusia yang terjadi melalui makanan dan minuman yang terkontaminasi. Untuk mengukur *intake* kadmium ke dalam tubuh manusia perlu dilakukan pengukuran kadar Cd dalam makanan yang dimakan atau kandungan Cd dalam feses.

Logam yang asupannya dalam kadar tertentu juga berbahaya bagi manusia adalah timbal. Selain dalam bentuk logam murni, timbal dapat ditemukan dalam bentuk senyawa inorganik dan senyawa organik. Semua bentuk Pb tersebut berpengaruh sama terhadap toksisitas pada manusia. Bentuk organik seperti tetra etil-Pb, menyebabkan pengaruh toksisitas yang sama, tetapi agak berbeda dengan bentuk senyawa inorganik-Pb.

Walaupun pengaruh toksisitas akut agak jarang dijumpai, tetapi pengaruh toksisitas kronis paling sering ditemukan. Pengaruh toksisitas kronis ini sering dijumpai pada pekerja di pertambangan dan pabrik pemurnian logam, pabrik mobil (proses pengecatan), penyimpanan bakteri, percetakan, pelapisan logam dan pengecatan sistem semprot.

Timbal adalah logam toksik yang bersifat kumulatif sehingga mekanisme toksisitasnya dibedakan menurut beberapa organ yang dipengaruhi. Pada sistem homopoietik, Pb menghambat sistem pembentukan hemoglobin sehingga menyebabkan anemia. Pada sistem saraf pusat dan tepi, kelebihan Pb dapat menyebabkan gangguan enselopati dan gejala gangguan sistem saraf perifer. Pada sistem ginjal, kelebihan Pb dapat menyebabkan aminoasiduria, fasfaturia, glukosuria, nefropati, fibrosis, dan atrofi glomerular. Kelebihan Pb juga dapat memberikan gangguan pada sistem gastro-intestinal, kardiovaskuler, reproduksi, dan sistem endokrin.

Merkuri juga merupakan logam yang sering ditemukan sebagai cemaran pada produk laut. Tiga bentuk merkuri yang toksik terhadap manusia ialah merkuri murni, bentuk garam inorganik dan bentuk organik. Bentuk garam inorganik Hg dapat berbentuk merkuri (Hg^{2+}), dan bentuk merkuro (Hg^+), dimana bentuk garam merkuri lebih toksik daripada merkuro. Bentuk organik Hg seperti aril, alkil, dan alkoksi alkil sangat beracun di antara bentuk garam lainnya. Ion merkuri menyebabkan pengaruh toksik karena terjadinya proses presipitasi

protein, menghambat aktivitas enzim dan bertindak sebagai bahan yang korosif (Darmono, 1995).

Tidak seperti logam-logam Hg, Pb, dan Cd, logam tembaga (Cu), seng (Zn), dan mangan (Mn) merupakan mikroelemen esensial untuk semua tanaman dan hewan, termasuk manusia. Logam Cu diperlukan oleh berbagai sistem enzim di dalam tubuh manusia. Oleh karena itu, Cu harus selalu ada di dalam makanan. Hal yang perlu diperhatikan adalah menjaga agar kadar Cu di dalam tubuh tidak kekurangan dan juga tidak berlebihan.

Kebutuhan tubuh per hari akan Cu adalah 0,05 mg/kg berat badan. Pada kadar tersebut tidak terjadi akumulasi Cu pada tubuh manusia normal. Konsumsi Cu dalam jumlah yang besar dapat menyebabkan gejala-gejala yang akut. Logam Cu yang digunakan di pabrik biasanya berbentuk organik dan anorganik. Logam tersebut digunakan di pabrik yang memproduksi alat-alat listrik, gelas, dan zat warna yang biasanya bercampur dengan logam lain seperti alloy dengan Ag, Cd, Sn, dan Zn.

Garam Cu banyak digunakan dalam bidang pertanian, misalnya sebagai larutan "Bordeaux" yang mengandung 1-3% CuSO_4 untuk membasmi jamur pada sayur dan tumbuhan buah. Senyawa CuSO_4 juga sering digunakan untuk membasmi siput sebagai inang dari parasit, cacing, dan juga mengobati penyakit kuku pada domba (Darmono, 1995).

Uji coba indikator terpilih pada sampel perlu dilakukan untuk menetapkan prosedur terbaik dalam preparasi sampel serta pengujiannya pada sampel yang telah dipreparasi. Zat-zat organik pada sampel serta larutan yang digunakan dalam metode preparasi sampel mungkin memberikan gangguan pada pengujian dengan indikator NPP secara kolorimetri. Makroalga *Kappaphycus alvarezii* digunakan dalam penelitian karena diketahui memiliki kandungan Cu^{2+} yang sangat minim dalam keadaan normal (Rai *et al.*, 2008) sehingga dapat digunakan sebagai kontrol negatif. Pengujian dilakukan untuk menetapkan prosedur yang dapat digunakan dalam pengujian terhadap sampel.

Pengujian terhadap sampel berbeda dengan larutan analit karena adanya komponen organik pada sampel serta adanya komponen-komponen yang mungkin saja memberikan gangguan pada pengujian menggunakan indikator NPP secara

kolorimetri. Pengujian dilakukan pada rentang konsentrasi yang mungkin mencemari sampel antara lain pada 0,1-30 ppm.

2.9. Aplikasi nanopartikel perak sebagai indikator kolorimetri logam berat

Selama ini, metode identifikasi dan pengukuran logam berat melalui berbagai proses yang cukup kompleks dan memakan waktu, serta biaya analisis yang tidak murah. Peralatan seperti Spektroskopi Serapan Atom (SSA) & *Inductively Coupled Plasma* (ICP) (Salvador *et al.*, 2000) merupakan alat yang umum digunakan untuk menganalisis logam berat. Akan tetapi pelaksanaan metode ini membutuhkan waktu untuk preparasi sampelnya dan tidak dapat dilakukan langsung di lapangan. Pelaksanaan metode SSA dan ICP tentu menjadi tidak efektif jika harus dilakukan pada semua sampel produk hasil laut, apalagi jika melibatkan masyarakat pesisir yang mayoritas masih tergolong miskin dan merupakan objek pemberdayaan ekonomi oleh pemerintah sejak tahun 2001. Oleh karena itu, dibutuhkan metode analisis yang lebih sederhana dan terjangkau untuk skrining logam berat pada produk hasil laut sehingga penjaminan mutunya dapat dilakukan dengan lebih efektif dan efisien. Metode ini dikembangkan untuk melengkapi (komplementer) metode SSA ataupun ICP.

Oleh karena itu, telah dikembangkan suatu metode pengujian yang lebih mudah dan praktis dan bertujuan agar dapat dioperasikan oleh masyarakat umum dengan mudah. Salah satu pengembangan untuk pendekatan tersebut adalah kolorimetri berbasis nanopartikel logam. Kolorimetri berbasis sifat unik resonansi permukaan plasmon dari nanopartikel logam sangat berguna dalam analisis biomolekular dan ion logam karena mudah digunakan, sensitivitas tinggi, biaya yang rendah, cepat, dan tidak perlu menggunakan alat yang rumit (Wang *et al.*, 2010).

Metode kolorimetri merupakan metode berdasarkan penyerapan sinar tampak oleh suatu larutan berwarna. Dalam metode kolorimetri, sinyal target yang terjadi melalui perubahan warna dalam medium reaksi. Selama 5 tahun terakhir, metode kolorimetri yang sangat sensitif dan selektif menggunakan nanopartikel emas dan perak sudah secara luas dimanfaatkan. Hal ini karena nanopartikel logam ini memiliki koefisien molar absorpsi (*extinction coefficient*) yang sangat

tinggi dan sifat optis yang bergantung pada ukuran dan bentuk partikel, konstanta dielektrik medium, komposisi, dan jarak antarpartikel. Secara umum, kolorimetri menggunakan nanopartikel logam berdasarkan pada agregasi nanopartikel karena reaksi antara ligan pada permukaan nanopartikel dengan molekul analit. Perubahan warna larutan terjadi ketika jarak rata-rata antar partikel berkurang. Nanopartikel emas yang terdispersi berwarna merah, sedangkan agregasinya berwarna kebiruan. Sementara itu, nanopartikel perak yang terdispersi berwarna kuning cerah, sedangkan agregasinya berwarna coklat hingga kemerahan.

NPP memiliki beberapa keuntungan sebagai indikator kolorimetri dibanding nanopartikel emas, diantaranya karena NPP memiliki *extinction coefficient* yang relatif lebih besar pada ukuran yang sama. Namun, NPP memiliki keterbatasan yaitu tingkat kestabilannya yang rendah (Wang *et al.*, 2010).

Oleh karena itu, salah satu cara untuk meningkatkan kestabilan nanopartikel perak adalah dengan modifikasi permukaan nanopartikel. Tujuan dari modifikasi tersebut adalah untuk meningkatkan reaktivitas nanopartikel, mencegah agregasi nanopartikel dalam medium (stabilisasi), fungsionalisasi nanopartikel untuk aplikasi seperti pengenalan molekular, menginduksi penggabungan nanopartikel (Banyak aplikasi yang memerlukan penggabungan nanopartikel dalam satu, dua atau tiga dimensi, seperti atom dan molekul yang bergabung menjadi suatu zat) (Nagarajan, 2010).

Biasanya, NPP distabilkan oleh agen pencegah agregasi seperti polimer (PVP, PVA) yang diabsorpsi pada permukaan. NPP yang dimodifikasi oleh sitrat telah digunakan untuk deteksi berberin. Sistein yang digabungkan pada permukaan NPP berhasil untuk deteksi histidin menggunakan larutan Hg^{2+} (Wang *et al.*, 2010). PVA yang digunakan untuk modifikator NPP pun berhasil untuk deteksi ion Cu^{2+} , namun masih pada konsentrasi yang tinggi (Bakir, 2011).

Prinsip dari indikator kolorimetri berbasis NPP adalah sifat SPR dari nanopartikel logam dan kemampuannya beragregasi. Ketika nanopartikel beragregasi, agregat tersebut akan menginduksi penggabungan plasmon interpartikel sehingga akan menginduksi pergeseran LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) yang bertanggung jawab terhadap pembentukan pita yang kuat oleh nanopartikel (Caro *et al.*, 2010).

Ketika nanopartikel beragregasi, LSPR mengalami pergeseran merah (*red-shifted*) dan melebar. Efek ini telah dieksplorasi untuk digunakan sebagai basis indikator kolorimetri yang mudah, sensitivitas tinggi, dan biaya rendah, yang telah banyak diaplikasikan untuk mendeteksi molekul kecil, DNA, protein, ion logam yang berbahaya dan polutan (Caro *et al.*, 2010).

Penggunaan indikator kolorimetri berbasis NPP untuk deteksi ion logam diaplikasikan dengan memodifikasi permukaan NPP menggunakan ligan yang sesuai (Wang *et al.*, 2010; Caro *et al.*, 2010). Beberapa ligan yang dapat digunakan adalah biomolekul (DNA dan asam amino) (Jiang & Yu, 2008), anion (Cl^- atau sitrat), serta polimer (PVP, PVA) (Wang *et al.*, 2010). Ligan tersebut akan bereaksi dengan molekul analit yang kemudian akan menginduksi agregasi NPP. Agregasi tersebut akan memperpendek jarak rata-rata antar partikel sehingga terjadi perubahan warna larutan (Tolaymat *et al.*, 2010.). Pada penelitian ini, akan diteliti kemampuan nanopartikel perak yang dibuat secara *green synthesis* dari air rebusan daun Bisbul, kemudian dimodifikasi dengan polivinil alkohol untuk pengukuran kandungan logam dan aplikasinya menggunakan makroalga merah (*Kappaphycus alvarezii*) dalam percobaan terhadap sampel.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Fisiologi Tumbuhan Departemen Biologi FMIPA UI serta Laboratorium Kimia Farmasi Analisis Farmasi UI dari bulan Februari 2012 hingga bulan Mei 2012.

3.2 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian meliputi:

Oven [LAB LINE], timbangan analitik [Shimadzu LIBROR AEL-200], Spektrofotometer Uv-Vis [Thermo], pengaduk magnetik [IKAMAG RCT], mikropipet 500-5000 μ l [BOECO], pH Indikator (kisaran pH 1-14) [Merck], kuvet disposable 280--700 nm [Kartel], *Particle Size Analyzer Nanoseries* [Malvern], kamera digital 12 MP [Olympus], batang pengaduk magnetik, desikator, blender, botol vial 5 ml dan 10 ml, botol kaca 100 ml, dan alat-alat gelas.

3.2.1 Pencucian alat gelas dari material organik dan anorganik

Alat-alat gelas dicuci dengan menggunakan sabun dan disikat, kemudian untuk menghilangkan material organik digunakan pencucian dengan larutan NaOH-alkohol, yaitu berupa campuran etanol (95%) 100 ml dengan 12 ml H₂O yang mengandung 12 gram NaOH. Selanjutnya alat-alat tersebut dibilas dengan *aqua demineralisata*. Sementara untuk dekontaminasi residu logam pada peralatan gelas, digunakan 5 L larutan yang mengandung 100 gram NaOH dan 50 gram Na₂EDTA. Peralatan gelas direndam selama 2 jam dalam larutan tersebut, kemudian dibilas beberapa kali dengan *aquademineralsata* (Shugar & Ballinger, 2000).

3.3 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi daun bisbul, sampel *Kappaphycus alvarezii*, Perak Nitrat (AgNO₃) [Duchefa Biochemie], Polivinil

Alkohol Mw= 72.000 [Merck], Timbal (II) Nitrat [Merck], Raksa (II) Klorida [Merck], Kadmium (II) Sulfat [Wako Pure Chemical], Tembaga (II) Klorida Dihidrat [Merck], Seng (II) Klorida [Merck], Mangan (II) Sulfat Monohidrat [Merck], Etanol [Merck], Tembaga (II) Nitrat [Merck], Natrium Hidroksida [Merck], Asam Nitrat [Merck], Dinatrium Etilen Diamin Tetra-Asetat [Merck]. *aqua demineralisata* [Bratachem], *aqua bidestilata*, kertas saring whatman no.1 [Whatman], dan kertas saring whatman no.41 [Whatman].

3.3.1 Larutan 1 mM AgNO₃

Larutan stok AgNO₃ 1 mM dibuat dengan menimbang 0,085 gram serbuk AgNO₃ [Dhucefa Biochemie], kemudian dilarutkan ke dalam *aquabidestilata* 500 ml. Selanjutnya, larutan perak nitrat dikocok sehingga didapatkan larutan AgNO₃ 1 mM yang siap digunakan untuk *green synthesis* nanopartikel perak.

3.3.2 Air rebusan daun kering bisbul

Tanaman yang digunakan untuk proses *green synthesis* yaitu *Diospyros discolor* Willd. (Bisbul). Tanaman tersebut diperoleh di lingkungan kampus FMIPA UI, Depok, Jawa Barat. Bagian tanaman yang digunakan yaitu daun dalam kondisi segar dengan morfologi dan warna yang serupa. Daun tersebut dipetik lalu dicuci hingga bersih dengan *aqua demineralisata* dan dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 40⁰±2⁰C. Setelah itu, daun tersebut diayak menggunakan pengayak berukuran 40 mesh. Serbuk kemudian ditimbang seberat 1 gram, lalu direbus dengan 50 ml *aquabidestilata* dalam Erlenmeyer 500 ml. Selanjutnya, rebusan dibiarkan hingga suhu 100⁰C selama 5 menit. Setelah mencapai suhu ruang, air rebusan daun bisbul dituang dan disaring dengan menggunakan kertas Whatman No.1 ke dalam wadah botol (Handayani, 2011). Air rebusan dapat disimpan dalam lemari es bersuhu 10⁰ C selama 1 pekan.

3.3.3 Larutan polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v) dan 2% (b/v)

Larutan stok PVA 1% (b/v) dibuat dengan menimbang PVA sebanyak 0,5002 gram kemudian dilarutkan dalam 25 ml *aquabidestilata* di dalam erlenmeyer 100 ml dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik. Larutan

dipanaskan sambil tetap diaduk di pelat pemanas hingga suhu 80°C dan seluruh PVA terlarut sempurna. Kemudian wadah didiamkan hingga temperatur di bawah 35°C lalu larutan dipindahkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan volume dicukupkan hingga garis batas. Larutan stok PVA 2% (b/v) dibuat dengan menimbang PVA sebanyak 1,006 gram kemudian diberikan perlakuan yang sama sebagaimana pada larutan PVA 1%.

3.3.4 Larutan analit Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} dan Zn^{2+}

Larutan analit (ion logam) berbagai konsentrasi dibuat melalui konversi berat molekul ion logam dan serbuk standar dengan memperhitungkan kadar logam dalam serbuk standar berdasarkan sertifikat analisis masing-masing serbuk standar logam.

3.3.4.1 Larutan analit merkuri 500 dan 1000 ppm

Serbuk standar merkuri klorida ditimbang sejumlah 0,0684 gram (untuk 500 ppm) dan 0,1359 gram (untuk 1000 ppm), kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan ditambahkan 50 ml akuabides hingga terbentuk larutan yang homogen. Masing-masing larutan dicukupkan dengan akuabides hingga garis batas. Dengan demikian, larutan merkuri yang terbentuk memiliki konsentrasi 502,9 ppm dan 999,1 ppm.

3.3.4.2 Larutan analit timbal 500 dan 1000 ppm

Serbuk standar timbal (II) nitrat ditimbang 0,0806 gram (untuk 500 ppm) dan 0,1603 gram (untuk 1000 ppm), kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan ditambahkan 50 ml akuabides hingga terbentuk larutan yang homogen. Masing-masing larutan dicukupkan dengan akuabides hingga garis batas. Dengan demikian, larutan timbal yang terbentuk memiliki konsentrasi 501,7 ppm dan 997,8 ppm.

3.3.4.3 Larutan analit kadmium 500 ppm dan 1000 ppm

Serbuk standar kadmium sulfat 3/2 hidrat ditimbang 0,1148 gram (untuk 500 ppm) dan 0,2296 gram (untuk 1000 ppm), kemudian masing-masing

dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan ditambahkan 50 ml akuabides hingga terbentuk larutan yang homogen. Masing-masing larutan dicukupkan dengan akuabides hingga garis batas. Dengan demikian, larutan kadmium yang terbentuk memiliki konsentrasi 500,5 ppm dan 1000,9 ppm.

3.3.4.4 Larutan analit tembaga 500 ppm dan 1000 ppm

Serbuk tembaga klorida dihidrat ditimbang 0,1354 gram (untuk 500 ppm) dan 0,2705 gram (untuk 1000 ppm), kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan ditambahkan 50 ml akuabides hingga terbentuk larutan yang homogen. Masing-masing larutan dicukupkan dengan akuabides hingga garis batas. Dengan demikian, larutan analit tembaga yang terbentuk memiliki konsentrasi 499,7 ppm dan 998,3 ppm.

3.3.4.5 Larutan analit mangan 500 ppm dan 1000 ppm

Serbuk standar mangan sulfat hidrat ditimbang 0,1552 gram (untuk 500 ppm) dan 0,3107 gram (untuk 1000 ppm), kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan ditambahkan 50 ml akuabides hingga terbentuk larutan yang homogen. Masing-masing larutan dicukupkan dengan akuabides hingga garis batas. Dengan demikian, larutan analit mangan yang terbentuk memiliki konsentrasi 499,4 ppm dan 1000 ppm.

3.3.4.6 Larutan analit zink 500 ppm dan 1000 ppm

Serbuk standar zink diklorida ditimbang 0,1056 gram (untuk 500 ppm) dan 0,2110 gram (untuk 1000 ppm), kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml dan ditambahkan 50 ml akuabides hingga terbentuk larutan yang homogen. Larutan dicukupkan dengan akuabides hingga garis batas. Dengan demikian, larutan analit standar zink diklorida yang terbentuk memiliki konsentrasi 501,6 ppm dan 997,4 ppm.

Selanjutnya, masing-masing larutan analit 1000 ppm diencerkan hingga diperoleh variasi konsentrasi sebesar 0,1; 1; 10 dan 100 ppm sehingga terdapat enam jenis variasi konsentrasi larutan analit pada masing-masing jenis logam, yaitu 0,1; 1; 10; 100; 500 dan 1000 ppm.

3.4 Cara Kerja

3.4.1 *Green synthesis* Nanopartikel Perak (NPP)

Green synthesis dilakukan dengan mencampurkan air rebusan daun kering Bisbul dan AgNO_3 1 mM dengan rasio (1:10) 8:80 ml (v:v). Campuran air rebusan dan AgNO_3 diaduk selama 2 jam menggunakan pengaduk magnetik (Handayani, 2011). Pengukuran pH larutan dan karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dilakukan saat 5 menit (sesaat setelah pencampuran), 1 jam (saat pengadukan), 4 jam (setelah pengadukan), dan 24 jam untuk melihat pertumbuhan NPP. Karakterisasi terbentuknya nanopartikel serta ukuran nanopartikel dilakukan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan *Particle Size Analyzer* (PSA). Kestabilan dari NPP yang terbentuk diuji selama penelitian dengan melihat spektrum serapan larutan nanopartikel perak secara berkala.

3.4.2 Pembuatan larutan nanopartikel perak (NPP) termodifikasi PVA

Handayani (2011) menemukan rasio volume dari air rebusan: AgNO_3 : ligan yaitu (1:10:3) 10:100:30 ml (v:v:v) untuk membuat larutan indikator dengan absorbansi cukup tinggi. Pada penelitian ini akan dilakukan karakterisasi NPP tanpa modifikasi dengan PVA dan NPP termodifikasi PVA menggunakan pengamatan visual dengan gambar yang diambil menggunakan kamera digital 12 MP, spektrofotometer UV-Vis, dan pengujian pH menggunakan pH indikator universal. NPP tanpa ligan dibuat dengan mencampurkan air rebusan dan AgNO_3 1 mM dengan rasio volume larutan (1:10) 8:80 ml (v:v), diaduk selama 2 jam menggunakan pengaduk magnetik. Larutan digunakan setelah 24 jam.

NPP dengan modifikasi menggunakan ligan didapatkan dengan cara NPP hasil biosintesis setelah 24 jam ditambahkan larutan PVA dengan rasio volume (10:3) 80:24 ml (v:v) dalam gelas beker. Setelah penambahan larutan PVA, larutan diaduk selama 2 jam menggunakan pengaduk magnetik. Larutan indikator digunakan setelah 24 jam (Handayani, 2011).

3.4.3 Karakterisasi proses pertumbuhan nanopartikel Perak (NPP) dan larutan nanopartikel perak (NPP) termodifikasi polivinil alkohol (PVA)

Karakterisasi terdiri dari pengamatan visual, pengukuran pH dengan kertas indikator pH serta pengukuran spektrum serapan dengan spektrofotometer UV-Vis [Thermo UV-Vis 10S Genesys] pada resolusi 1 nm dengan jangkauan 280—700 nm. Karakterisasi proses pertumbuhan NPP dilakukan setelah 5 menit, 1 jam, 4 jam dan 24 jam setelah pencampuran. Larutan NPP yang telah dimodifikasi dikarakterisasi saat 24 jam setelah pencampuran. Karakterisasi pertumbuhan NPP dan larutan indikator dilanjutkan secara periodik untuk melihat kestabilannya hingga umur 50 hari pada penyimpanan di temperatur ruangan (23°C) dan temperatur dingin (10°C).

3.4.4 Deteksi larutan analit secara kolorimetri

Deteksi kolorimetri larutan analit dilakukan menggunakan dua jenis larutan indikator berupa larutan NPP tanpa modifikasi dan larutan NPP termodifikasi PVA. Setiap larutan analit yang mengandung ion Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} dan Zn^{2+} sebanyak 1 ml dengan berbagai variasi konsentrasi yang telah dibuat ditambahkan dengan 2 ml larutan indikator. Perubahan warna larutan yang terjadi diamati hingga selama 15 menit. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis [Thermo UV-Vis 10S Genesys] pada resolusi 1 nm dikisaran 280—700 nm. (Handayani, 2011).

3.4.5 Peningkatan sensitivitas larutan indikator untuk deteksi larutan analit secara kolorimetri

Optimasi dilakukan dengan penambahan NaCl 1 M pada larutan indikator yang digunakan untuk deteksi larutan analit. Penambahan NaCl 1 M dilakukan terhadap larutan NPP tanpa modifikasi dengan dua metode untuk menentukan metode penambahan NaCl optimum.

3.4.6 Pencampuran NaCl dengan larutan indikator sebelum deteksi (prosedur A)

Larutan NPP tanpa modifikasi ditambahkan NaCl 1 M dengan rasio volume 10:2 (v:v). Campuran larutan di aduk selama 15 menit dengan bantuan

pengaduk magnetik. Larutan indikator yang telah dicampur dengan NaCl tersebut digunakan untuk deteksi larutan analit. Perubahan warna yang terjadi diamati selama 15 menit. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis [Thermo UV-Vis 10S Genesys] pada resolusi 1 nm dikisaran 280—700 nm.

3.4.7 Penambahan NaCl di akhir proses deteksi (prosedur B)

NaCl 1 ml ditambahkan setelah larutan NPP tanpa modifikasi digunakan untuk deteksi larutan analit. Perubahan warna yang terjadi diamati selama 15 menit. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis [Thermo UV-Vis 10S Genesys] pada resolusi 1 nm di kisaran 280—700 nm.

3.4.8 Deteksi analit menggunakan NPP termodifikasi PVA dengan penambahan NaCl 1 M

Deteksi larutan analit dilakukan dengan metode seperti di atas. Larutan indikator berupa NPP termodifikasi PVA ditambahkan NaCl 1 M dengan metode penambahan yang paling optimum. Perubahan warna yang terjadi diamati selama 15 menit. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis [Thermo UV-Vis 10S Genesys] pada resolusi 1 nm di kisaran 280—700 nm. Larutan analit yang diujikan kepada sampel adalah larutan analit dengan hasil pengujian yang memberi perubahan warna paling sensitif dalam waktu singkat.

3.4.9 Preparasi Sampel

Sampel makroalga (*Kappaphycus alvarezii*) didapatkan dari budidaya rumput laut di perairan Pulau Pari, Kepulauan Seribu. Sampel yang dikumpulkan segera disimpan dalam wadah yang berisi es. Wadah tersebut segera dibawa ke laboratorium. Sampel disimpan dalam lemari es suhu 10°C.

Preparasi sampel dimulai dengan penghalusan sampel menggunakan blender. Setelah terbentuk padatan halus, sampel diletakkan dalam cawan penguap kemudian dikeringkan pada suhu 105°C menggunakan oven hingga

Universitas Indonesia

diperoleh berat kering. Preparasi selanjutnya, yaitu preparasi dengan metode destruksi basah menggunakan HNO_3 65%.

Disiapkan enam wadah untuk lima sampel yang ditambahkan dengan larutan analit logam yang memberi hasil paling sensitif dan selektif pada pengujian dengan larutan indikator. Konsentrasi larutan logam $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ standar yang ditambahkan yaitu sebesar 0,1; 1; 10; 20 dan 30 ppm dan satu sampel yang tidak ditambahkan larutan analit logam. Sampel ditimbang masing-masing sebanyak 300 mg. Proses penambahan larutan logam $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dilakukan sebagai berikut:

Sampel *spiked* 0,1 ppm: ke dalam sampel yang telah ditimbang ditambahkan 1 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 10 ppm. Sampel *spiked* 1 ppm: ke dalam sampel yang telah ditimbang ditambahkan 10 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 10 ppm. Sampel *spiked* 10 ppm: ke dalam sampel yang telah ditimbang ditambahkan 1 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 1000 ppm. Sampel *spiked* 20 ppm: ke dalam sampel yang telah ditimbang ditambahkan 2 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 1000 ppm. Sampel *spiked* 30 ppm: ke dalam sampel yang telah ditimbang ditambahkan 3 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 1000 ppm.

Kemudian, masing-masing sampel termasuk sampel yang tidak ditambahkan larutan logam, dilarutkan dalam 15 ml HNO_3 65% hingga seluruh sampel cukup larut (terdispersi), kemudian dipanaskan di atas lempeng pemanas pada suhu 100°C hingga seluruh sampel larut. Larutan dibiarkan hingga suhu larutan mencapai temperatur kamar. Larutan tersebut disaring dengan kertas saring Whatman no.41. dan dimasukkan labu ukur 100,0 ml. Larutan hasil penyaringan dicukupkan volumenya hingga 100,0 ml dengan *aquabidestilata*, kemudian larutan tersebut diukur kandungan logam tembaga (Cu) di dalamnya secara kolorimetri menggunakan indikator NPP terpilih berdasarkan percobaan sebelumnya.

3.4.10 Pengujian kolorimetri logam pada sampel

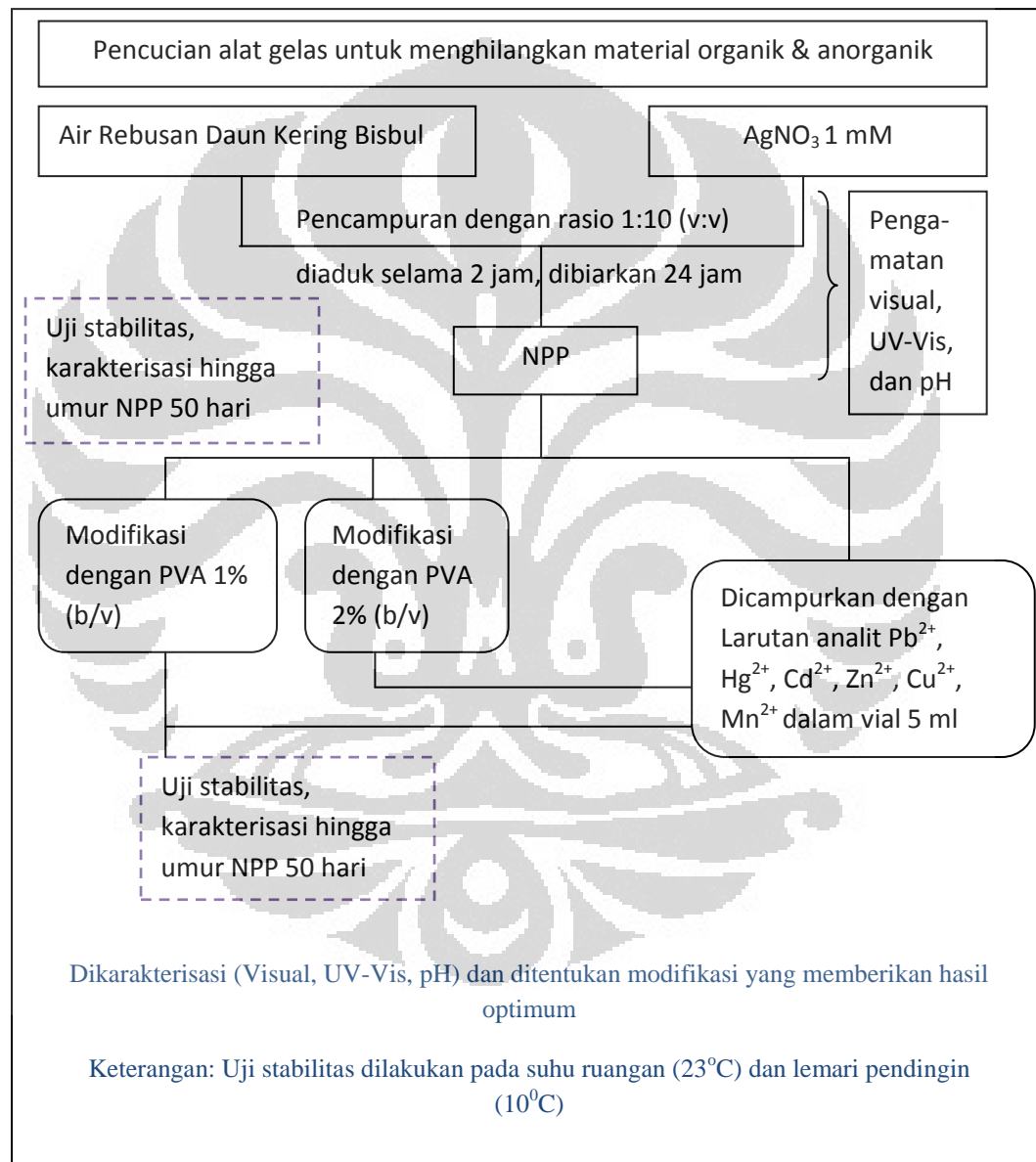
Larutan sampel yang telah dipreparasi diambil sebanyak 1 ml ditambahkan dengan 1 ml larutan indikator terpilih. Perubahan warna larutan yang terjadi

Universitas Indonesia

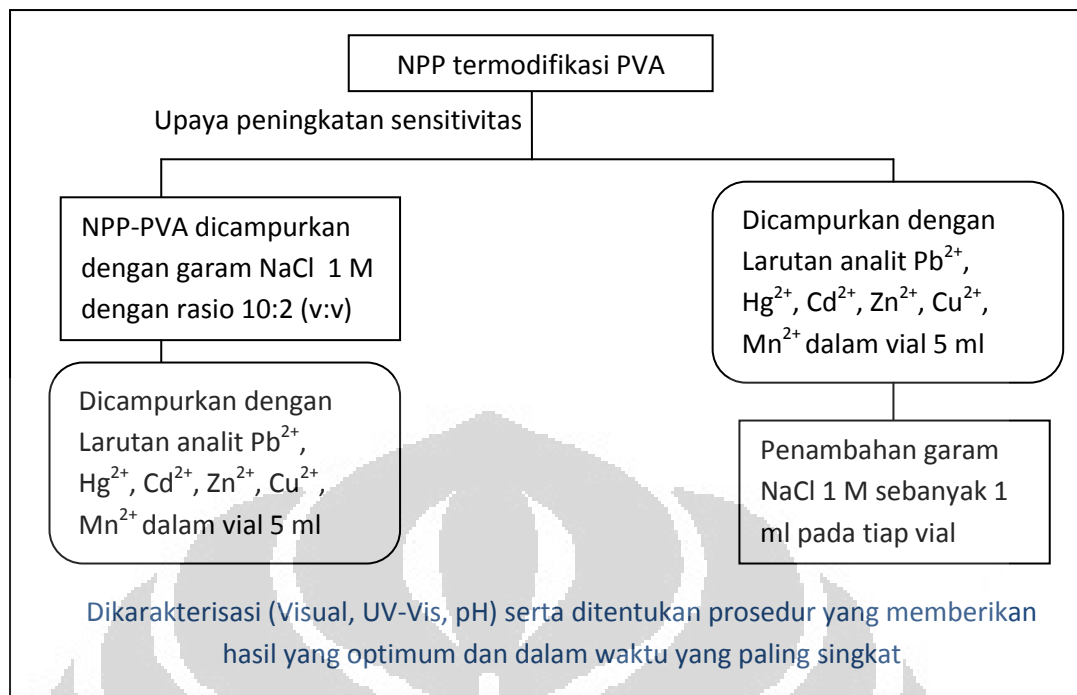
diamati hingga 15 menit. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis [Thermo UV-Vis 10S Genesys] pada resolusi 1 nm dikisaran 280—700 nm (Handayani, 2011)

3.5. Skema Penelitian

Berikut adalah skema penelitian secara keseluruhan yang dilaksanakan pada bulan Februari hingga Mei 2012:



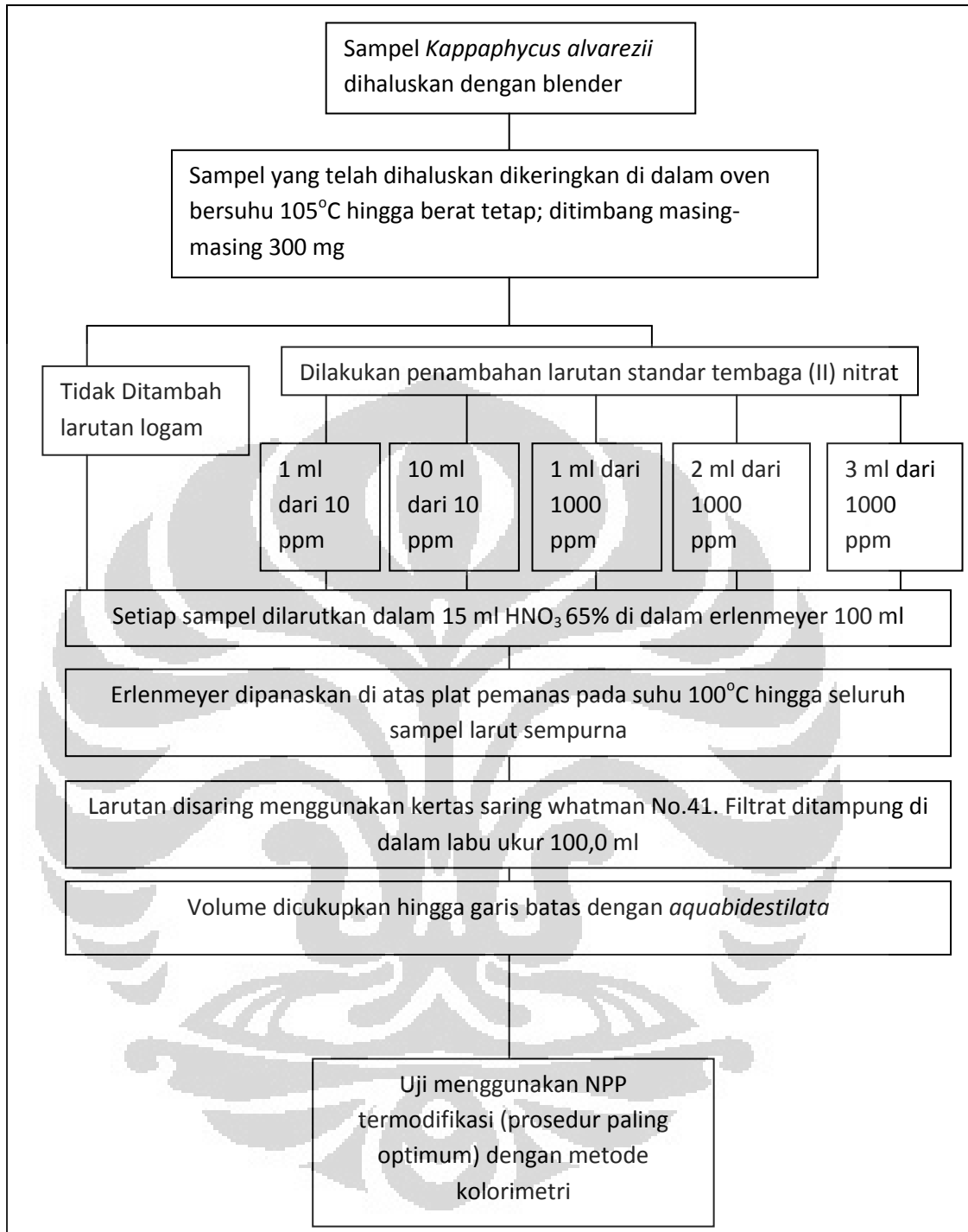
Gambar 3.1. Skema penelitian hingga pengujian nanopartikel perak termodifikasi polivinil alkohol pada larutan analit.



Gambar 3.2. Skema penelitian untuk meningkatkan sensitivitas indikator nanopartikel perak yang telah diperbaiki selektivitasnya.

Selain pengaruh penambahan NaCl 1 M, pengaruh larutan ion Cu^{2+} yang dibuat dari garam yang berbeda (CuCl_2 dan CuSO_4) terhadap uji kolorimetri juga diuji untuk melihat kemampuannya dalam mendeteksi ion Cu^{2+} dari berbagai garam.

Indikator dan prosedur terpilih digunakan untuk uji coba pada sampel makroalga (*Kappaphycus alvarezii*). Uji coba dilakukan dengan memberikan perlakuan pada sampel menggunakan destruksi basah. Uji coba pada sampel makroalga *Kappaphycus alvarezii* dilakukan dengan skema pada gambar 3.3.



Gambar 3.3. Skema uji coba pada sampel *Kappaphycus alvarezii* menggunakan nanopartikel perak termodifikasi PVA

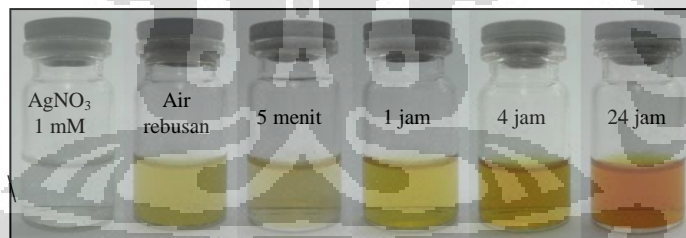
BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh karakter terkait beberapa parameter berikut, yaitu perubahan warna larutan, spektrum UV-Vis, pengaruh waktu terhadap spektrum UV-Vis, pengaruh penambahan polivinil alkohol pada nanopartikel perak, pengaruh garam NaCl terhadap indikator nanopartikel perak, dan hasil pengujian pada sampel makroalga (*Kappaphycus alvarezii*) yang telah dipreparasi dengan metode destruksi basah.

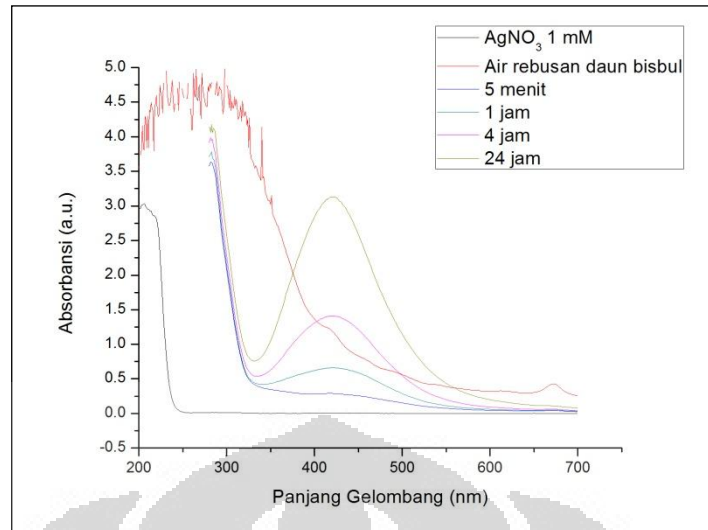
4.1 Biosintesis ekstraseluler Nanopartikel Perak (NPP)

Terbentuknya nanopartikel perak secara umum ditandai dengan adanya perubahan warna larutan menjadi kuning hingga kecoklatan dari waktu ke waktu. Larutan campuran AgNO_3 dengan air rebusan daun bisbul pada awal pencampuran (5 menit) berwarna kuning pucat. Setelah pengadukan selama 2 jam, warna larutan berubah menjadi kuning terang dan menjadi kecoklatan setelah didiamkan selama 24 jam (Gambar 4.1).



Gambar 4.1. Perubahan warna pada *green synthesis* nanopartikel perak menggunakan air rebusan daun bisbul pada waktu 5 menit, 1 jam, 4 jam, dan setelah 24 jam

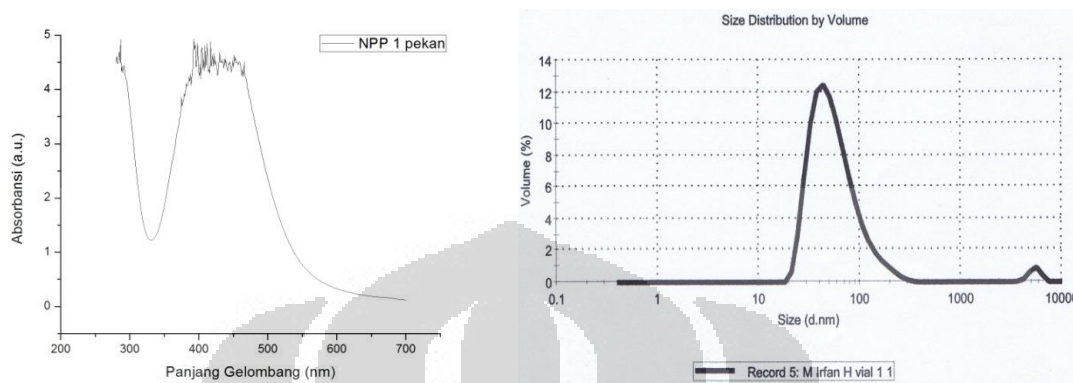
Selain perubahan warna larutan, hasil spektrum Uv-Vis menjadi salah satu karakter yang dapat digunakan untuk mengonfirmasi pembentukan NPP. Nilai *Surface Plasmon Resonance* (SPR) dari NPP memiliki puncak pada kisaran λ_{maks} 400-450 nm (Solomon *et al.*, 2007).



Gambar 4.2. Spektrum Uv-Vvis pertumbuhan NPP pada proses biosintesis menggunakan larutan AgNO_3 1 mM dan air rebusan daun bisbul dengan rasio volume (10:1) 80:8 ml (v:v) selama 24 jam.

Berdasarkan spektrum absorbansi Uv-Vis di atas (Gambar 4.2), larutan AgNO_3 1 mM sebelum direaksikan memiliki puncak pada daerah sekitar 220 nm sedangkan air rebusan daun bisbul memiliki puncak-puncak yang sangat lebar pada daerah 280 – 330 nm. Setelah kedua larutan direaksikan, timbul absorbansi baru pada daerah 400 – 500 nm yang menunjukkan komponen baru telah terbentuk di dalam campuran. Saat 5 menit pencampuran, absorbansi pada daerah 400 – 500 nm belum terbentuk. Setelah 2 jam, absorbansi pada daerah tersebut terlihat jelas dan meningkat selama 24 jam. Timbulnya serapan baru pada daerah 400 – 500 nm membuktikan bahwa proses biosintesis ini menghasilkan NPP. Nilai absorbansi menunjukkan kecenderungan jumlah NPP yang dihasilkan. Semakin tinggi nilai absorbansi maka jumlah NPP yang dihasilkan semakin banyak (Solomon *et al.*, 2007). Oleh karena itu, peningkatan absorbansi pada proses biosintesis yang terjadi menunjukkan bahwa jumlah NPP meningkat seiring dengan berjalannya waktu selama 24 jam. Hal tersebut menunjukkan bahwa pembentukan nanopartikel perak pada biosintesis menggunakan air rebusan daun bisbul, bukanlah peristiwa yang terjadi secara spontan, melainkan suatu proses dalam fungsi waktu. Larutan nanopartikel perak tersebut memiliki nilai pH= 5 dengan menggunakan indikator pH universal.

Konfirmasi terbentuknya NPP berdasarkan korelasi λ_{maks} pada spektrum UV-Vis juga dipastikan dengan menggunakan *particle size analyzer* (PSA) pada NPP berumur 1 pekan dengan hasil yang ditunjukkan pada gambar 4.3.

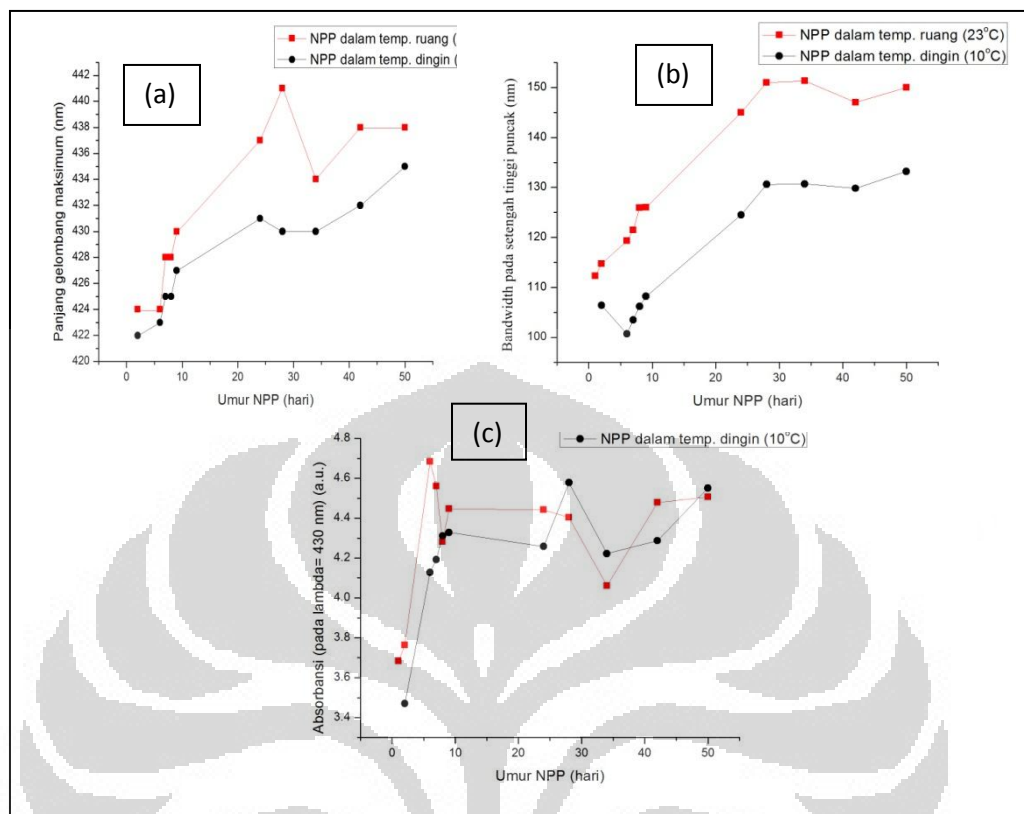


Gambar 4.3. Hasil spektrum absorbansi UV-Vis dan hasil analisis PSA pada NPP berumur 1 pekan

Berdasarkan gambar 4.3., terbukti bahwa terdapat korelasi antara λ_{maks} dengan ukuran nanopartikel perak sebagaimana yang telah disampaikan Solomon, *et al.*, 2007. Dari spektrum absorbansi NPP hasil biosintesis, didapatkan panjang gelombang pada absorbansi maksimum 420-450 nm, yang berdasarkan penelitian sebelumnya diperkirakan memiliki ukuran partikel 40-80 nm. Berdasarkan hasil analisis PSA dari NPP berumur 1 pekan, diketahui rata-rata distribusi ukuran partikel sebesar 61,07 nm dengan persentase volume sebesar 97,9%. Setelah terbukti hubungan antara λ_{maks} dengan ukuran partikel berdasarkan hasil PSA, karakterisasi berikutnya dalam penelitian ini cukup dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengonfirmasi terbentuknya nanopartikel perak.

4.2 Kestabilan Nanopartikel Perak (NPP)

Pengujian kestabilan dari nanopartikel perak dilakukan dengan mengukur absorbansi spektrofotometer UV-Vis NPP yang disimpan pada temperatur ruangan (23°C) dan pada lemari pendingin (10°C) secara periodik hingga umur 50 hari. Gambar 4.4. menunjukkan grafik hubungan antara umur NPP dengan λ_{maks} , *Spectral Bandwidth* (lebar dalam nm pada setengah tinggi puncak), dan absorbansinya pada panjang gelombang tertentu.



Gambar 4.4. Grafik perbandingan umur NPP disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) dan temperatur lemari pendingin (10°C) terhadap λ_{maks} (a), umur NPP terhadap lebar pita (*bandwidth*) pada setengah tinggi puncak (b), umur NPP terhadap absorbansi pada $\lambda=430\text{ nm}$ (c).

Gambar 4.4. Menunjukkan bahwa NPP hasil biosintesis menggunakan air rebusan daun kering bisbul (*Diospyros discolor* Willd.) cenderung terus bergeser λ_{maks} spektrumnya, namun masih pada rentang panjang gelombang maksimum nanopartikel perak di antara 413-443 nm hingga pengukuran pada 50 hari. Hal ini menunjukkan ukuran partikel cenderung membesar dari hari ke hari yang dapat diakibatkan oleh agregasi antar nanopartikel membentuk partikel-partikel yang lebih besar. Panjang gelombang maksimum pada NPP yang disimpan dalam temperatur dingin (10°C) umumnya lebih kecil dari panjang gelombang maksimum NPP yang disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) dalam waktu yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa faktor suhu mempengaruhi agregasi antarpartikel yang terjadi pada larutan nanopartikel perak, sehingga dapat disimpulkan rata-rata ukuran partikel pada larutan NPP yang disimpan dalam

lemari pendingin (10°C) akan lebih kecil dibandingkan NPP pada temperatur ruang (23°C) dalam waktu yang sama.

Lebar pita (*bandwidth*) pada setengah tinggi puncak menggambarkan distribusi ukuran partikel pada larutan NPP. Gambar 4.4 menunjukkan bahwa *spectral bandwidth* dari NPP yang disimpan pada temperatur dingin (10°C) lebih kecil dibandingkan pada NPP yang disimpan dalam temperatur ruang (23°C). Hal ini menunjukkan bahwa distribusi ukuran partikel yang disimpan dalam temperatur dingin (10°C) lebih bersifat *monodisperse* dibandingkan NPP yang disimpan dalam temperatur ruang (23°C). Kesimpulan yang dapat diambil dari data tersebut adalah faktor suhu mempengaruhi distribusi ukuran partikel pada larutan NPP. Suhu yang rendah akan menghambat agregasi antarpartikel sehingga penambahan ukuran partikel pada larutan NPP dapat dihambat.

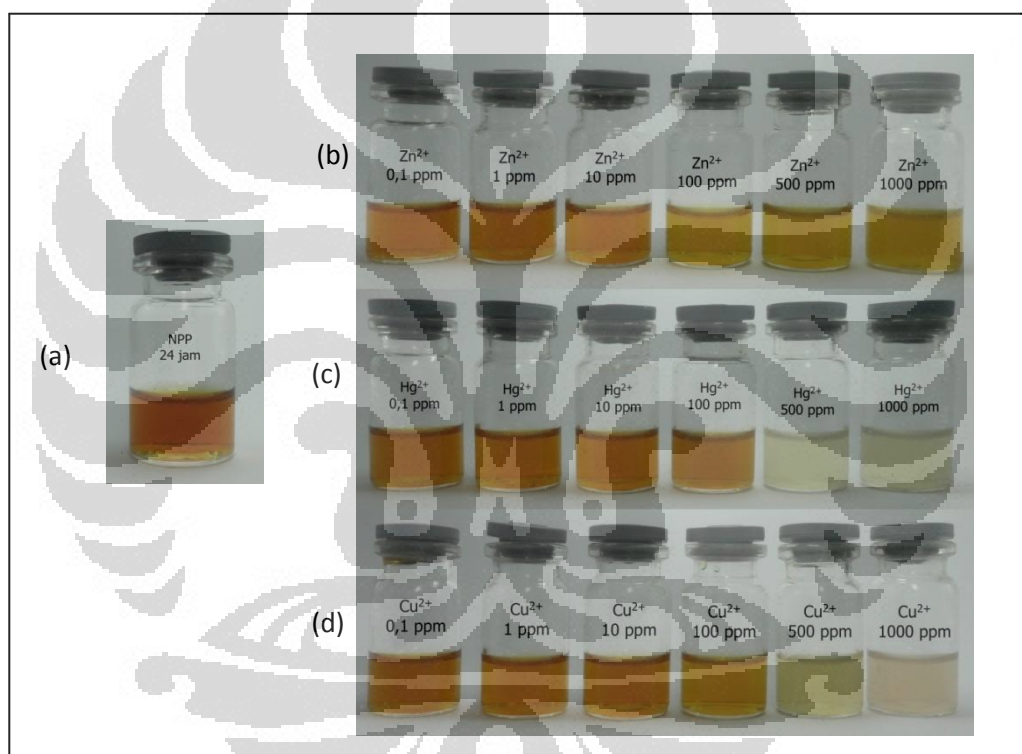
Absorbansi pada larutan nanopartikel perak terlihat terus meningkat hingga 1 pekan pada panjang gelombang tertentu (gambar 4.4). Hal ini menunjukkan nanopartikel perak terus tumbuh hingga 1 pekan, kemudian absorbansinya cenderung pada rentang absorbansi yang sama (4,1-4,8 a.u.) setelah 1 pekan. Pertumbuhan NPP dihambat oleh suhu dingin (10°C) pada pekan pertama sehingga absorbansi NPP yang disimpan pada suhu dingin (10°C) lebih rendah dibandingkan yang disimpan pada suhu ruang (23°C). Namun, setelah pertumbuhan NPP telah selesai, absorbansi NPP yang disimpan dalam dua tempat yang berbeda tersebut, memiliki absorbansi pada rentang yang sama (4,1-4,8 a.u.).

NPP dari hari ke hari cenderung mengalami penurunan pH menjadi lebih asam. NPP yang disimpan dalam temperatur dingin (10°C) mengalami penurunan pH menjadi 4 setelah pekan pertama hingga umur NPP 50 hari, sedangkan NPP yang disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) mengalami penurunan pH menjadi 3.

4.3 Pengujian Nanopartikel Perak (NPP) pada Larutan Analit Logam

Pengujian pada larutan analit dilakukan dengan mereaksikan 2 ml larutan indikator nanopartikel perak berumur 24 jam dengan 1 ml larutan analit Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , dan Cu^{2+} . Karakterisasi dilakukan dengan cara pengamatan secara visual hingga 15 menit, pengukuran spektrum absorbansi UV-

Vis, dan pengukuran pH. Hasil pengamatan visual menunjukkan tidak terjadi perubahan warna pada larutan analit Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Mn^{2+} . Perubahan warna menjadi jingga terjadi pada larutan analit Zn^{2+} hingga konsentrasi terkecil 100 ppm. Perubahan warna menjadi bening terjadi pada larutan analit Hg^{2+} hingga konsentrasi terkecil 500 ppm. Perubahan warna menjadi bening juga terjadi pada larutan analit Cu^{2+} 1000 ppm. larutan analit Cu^{2+} 500 ppm berubah menjadi kuning terang dalam 5 menit, lalu berubah menjadi bening seperti pada larutan analit Hg^{2+} 500 ppm setelah 10 menit. Hasil pengujian pada larutan analit Zn^{2+} , Hg^{2+} , dan Cu^{2+} terlihat pada gambar 4.5.



Gambar 4.5. Hasil uji nanopartikel perak (a) pada larutan logam Zn^{2+} (b), Hg^{2+} (c), dan Cu^{2+} (d), dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm

Perubahan warna yang serupa pada larutan analit Hg^{2+} dan Cu^{2+} menunjukkan bahwa indikator nanopartikel perak belum cukup selektif dalam mendeteksi keberadaan logam.

4.4 Modifikasi nanopartikel perak (NPP) dengan polivinil alkohol (PVA)

Modifikasi nanopartikel perak dengan polimer polivinil alkohol dilakukan untuk meningkatkan kestabilan dari nanopartikel perak serta meningkatkan selektivitas larutan indikator nanopartikel perak. Pada saat proses modifikasi, dilakukan pengadukan selama 2 jam setelah penambahan PVA untuk menempelkan PVA dengan nanopartikel perak serta menghomogenkan larutan.

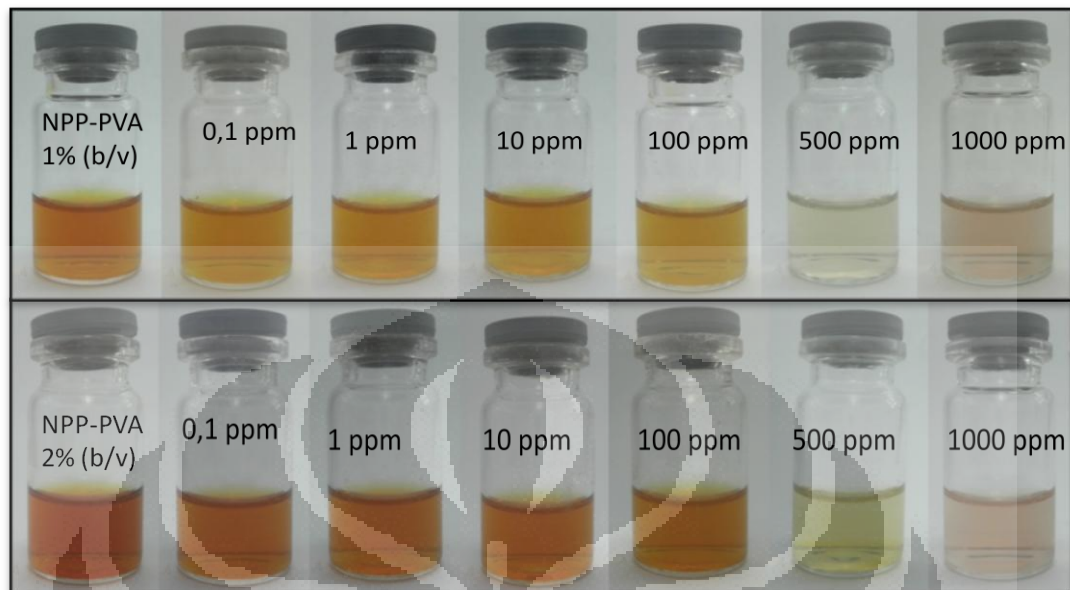
Proses pengadukan tersebut juga mampu mencegah terjadinya agregasi antarnanopartikel sehingga terdistribusi merata di dalam larutan. NPP yang telah dimodifikasi dengan PVA tidak memberikan perubahan warna yang signifikan, namun terlihat bahwa NPP yang dimodifikasi dengan PVA 2% (b/v) menghasilkan larutan berwarna coklat yang lebih gelap. NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v), setelah 24 jam memiliki λ_{maks} pada 420 nm dari 423 nm, dengan absorbansi yang meningkat sebesar 0,61 a.u.. Peningkatan absorbansi setelah modifikasi 24 jam diperkirakan karena masih berlangsungnya pertumbuhan NPP. Pergeseran λ_{maks} dapat menjadi indikator bahwa NPP telah termodifikasi dengan PVA.

Modifikasi NPP dengan PVA 2% (b/v), setelah 24 jam memiliki λ_{maks} 423 nm dari 424 nm, dengan absorbansi yang meningkat sebesar 0,13 a.u. Peningkatan absorbansi pada modifikasi dengan PVA 2% (b/v) tidak sebesar pada modifikasi dengan PVA 1% (b/v) diperkirakan karena konsentrasi PVA yang lebih besar menghambat pertumbuhan dari NPP. Dari dua perlakuan tersebut, dapat disimpulkan bahwa setelah 24 jam, absorbansi meningkat melebihi konsentrasi NPP yang belum dimodifikasi dengan λ_{maks} pada 414-424 nm (masih pada rentang λ_{maks} NPP).

4.5 Pengujian nanopartikel perak (NPP) termodifikasi polivinil alkohol (PVA)

Hasil pengujian nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) dan PVA 2% (b/v) menghasilkan perubahan warna yang serupa dengan NPP yang tidak dimodifikasi, kecuali pada larutan analit ion Cu^{2+} yang memberikan warna keunguan pada konsentrasi 1000 ppm. Warna ini muncul secara selektif karena tidak didapatkan pada analit logam lainnya. Hasil pengujian pada analit Cu^{2+} oleh

NPP termodifikasi PVA dengan pengamatan selama 5 menit, ditunjukkan pada gambar 4.6.



Gambar 4.6. Hasil perubahan warna larutan pada uji NPP termodifikasi PVA 1% (atas) dan PVA 2% (bawah) pada ion tembaga (Cu^{2+}) setelah 5 menit.

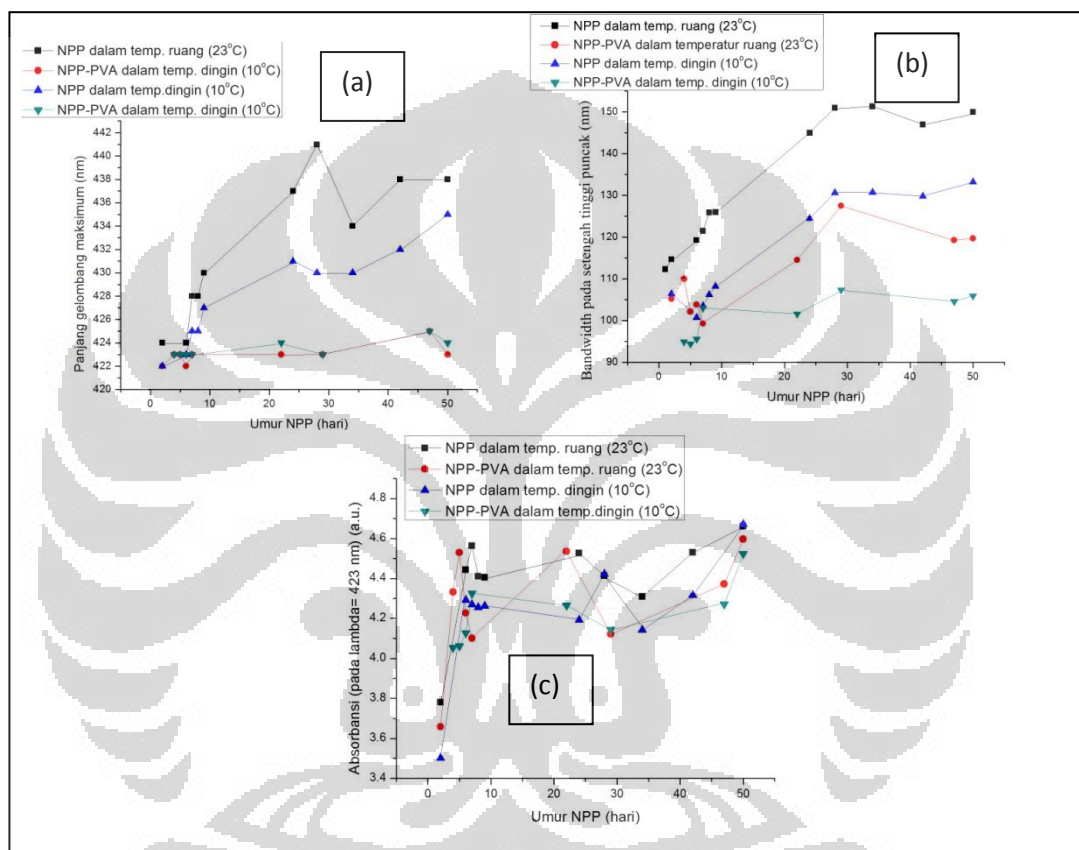
Hasil menunjukkan bahwa dalam waktu kurang dari 5 menit NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) telah mengubah warna larutan analit Cu^{2+} 500 ppm menjadi kuning terang dan dalam 5 menit warna larutan tersebut telah menjadi bening. Sedangkan PVA 2% (b/v) baru mengubah warna larutan Cu^{2+} 500 ppm menjadi kuning terang dalam waktu 5 menit dan perubahan menjadi bening baru terjadi dalam waktu 10 menit.

Hasil ini menunjukkan bahwa larutan indikator NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) dapat bereaksi lebih cepat dengan larutan analit Cu^{2+} sehingga larutan indikator NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) adalah larutan yang digunakan pada penelitian tahap berikutnya.

4.6 Pengaruh polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v) pada kestabilan nanopartikel perak (NPP)

Pengujian kestabilan dari nanopartikel perak termodifikasi PVA dilakukan dengan mengukur absorbansi spektrofotometer UV-Vis NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) yang disimpan pada temperatur ruangan (23°C) dan pada

lemari pendingin (10°C) secara periodik hingga umur 50 hari. Gambar 4.6. menunjukkan grafik hubungan antara umur NPP-PVA dengan λ_{maks} , lebar pita (*bandwidth*) pada tinggi setengah puncak, dan absorbansinya pada panjang gelombang 423 nm, kemudian dibandingkan dengan hasil pada NPP yang belum dimodifikasi. Grafik didapatkan dengan pengolahan data menggunakan perangkat lunak *origin pro 8*.



Gambar 4.7. Grafik perbandingan umur NPP dan umur NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) dan temperatur lemari pendingin (10°C) terhadap λ_{maks} (a), umur NPP dan NPP-PVA terhadap lebar pita (*bandwidth*) pada setengah tinggi puncak (b), umur NPP dan NPP-PVA terhadap absorbansi pada $\lambda=423\text{ nm}$ (c).

Gambar 4.7. menunjukkan bagaimana pengaruh modifikasi NPP dengan PVA 1% (b/v) terhadap stabilitas NPP. Grafik hubungan umur NPP dengan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) menunjukkan bahwa NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) memiliki panjang gelombang maksimum yang stabil antara 422-425 nm. Hal ini teramati pada NPP-PVA yang disimpan dalam temperatur ruangan (23°C) maupun pada lemari pendingin (10°C).

Sedangkan NPP yang tidak dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) mengalami pergeseran λ_{maks} hingga 438 nm pada temperatur ruang (23°C) dan 435 nm pada temperatur dingin (10°C). Panjang gelombang maksimum berkorelasi dengan ukuran dari NPP. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi NPP dengan PVA 1% (b/v) meningkatkan stabilitas berdasarkan kemampuannya mempertahankan ukuran NPP. Penyimpanan NPP pada lemari pendingin (10°C), tidak memberikan stabilitas yang lebih baik dibandingkan dengan modifikasinya pada penambahan larutan PVA 1% (b/v).

Gambar 4.7.b.. menunjukkan pengaruh modifikasi dengan PVA 1% (b/v) terhadap lebar pita (bandwidth) pada setengah tinggi puncak spektrum absorpsi UV-Vis NPP. Stabilitas yang paling baik berturut-turut adalah perlakuan modifikasi NPP dengan PVA 1% (b/v) yang disimpan dalam lemari pendingin (10°C), perlakuan modifikasi NPP dengan PVA 1% (b/v) yang disimpan dalam temperatur ruang. perlakuan penyimpanan NPP pada temperatur dingin (10°C), dan perlakuan penyimpanan NPP pada temperatur ruang (23°C). Grafik ini menggambarkan bahwa faktor suhu mempengaruhi distribusi ukuran partikel pada NPP. Modifikasi NPP dengan larutan PVA 1% (b/v) turut mempengaruhi distribusi ukuran pada NPP yang terlihat pada nilai *spectral bandwidth* yang lebih kecil. Nilai *spectral bandwidth* yang lebih kecil ini menunjukkan bahwa larutan PVA 1% (b/v) menyebabkan larutan NPP semakin bersifat *monodisperse*.

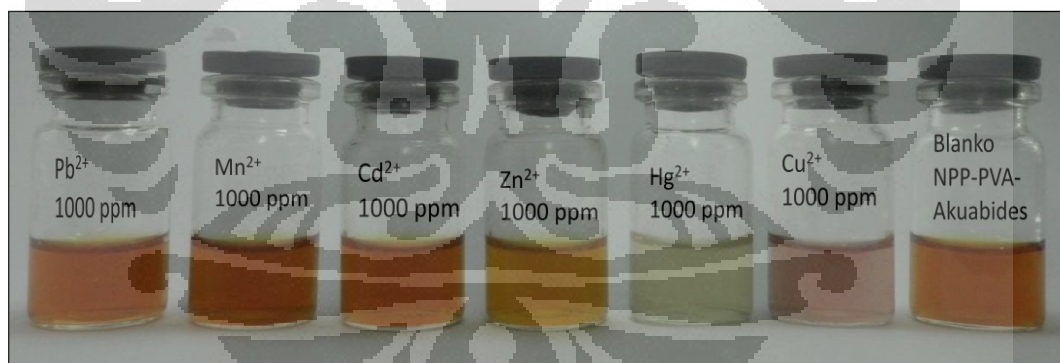
Gambar 4.7.c. menunjukkan bahwa absorpsi NPP meningkat pada pekan pertama lalu cenderung pada rentang yang tetap sesudahnya. Absorpsi berkorelasi dengan jumlah NPP yang terbentuk. Dari grafik ini terlihat bahwa jumlah NPP pada setiap perlakuan relatif sama karena penambahan PVA 1% (b/v) pada temperatur ruang (23°C) tidak berperan dalam sintesis NPP. PVA dalam temperatur ruang (23°C) tidak mampu mereduksi perak menjadi nanopartikel. Penyimpanan pada temperatur yang berbeda juga dilakukan setelah 24 jam pencampuran antara AgNO_3 1 mM dengan air rebusan daun bisbul. Waktu 24 jam merupakan waktu yang cukup untuk mencapai absorpsi NPP yang cukup tinggi. Absorpsi kemudian meningkat sedikit demi sedikit hingga satu pekan dan cenderung tetap pada rentang 4,1-4.8 a.u. Hal ini menunjukkan jumlah NPP tidak dipengaruhi secara signifikan oleh pengaruh suhu penyimpanan serta oleh

pengaruh penambahan larutan PVA 1% (b/v). Jumlah NPP ditentukan oleh rasio AgNO_3 dengan air rebusan daun bisbul, sebab air rebusan daun bisbul yang menyediakan senyawa pereduksi perak sehingga perak tereduksi menjadi nanopartikel.

Modifikasi NPP dengan PVA 1% (b/v) juga mampu mempertahankan pH NPP dalam waktu yang lebih lama. NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) dan disimpan dalam temperatur dingin (10°C) memiliki pH yang tetap, yaitu 5 hingga umur 50 hari. NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) memiliki penurunan pH setelah pekan pertama menjadi 4 dan bertahan pada nilai tersebut hingga umur 50 hari.

4.7 Hasil pengujian nanopartikel perak (NPP) termodifikasi polivinil alkohol (PVA) 1% (b/v)

Nanopartikel perak hasil *green synthesis* yang telah dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) kemudian digunakan untuk pengujian pada larutan analit logam Pb, Cd, Hg, Mn, Zn, dan Cu untuk melihat kemampuannya dalam mendeteksi keberadaan logam.

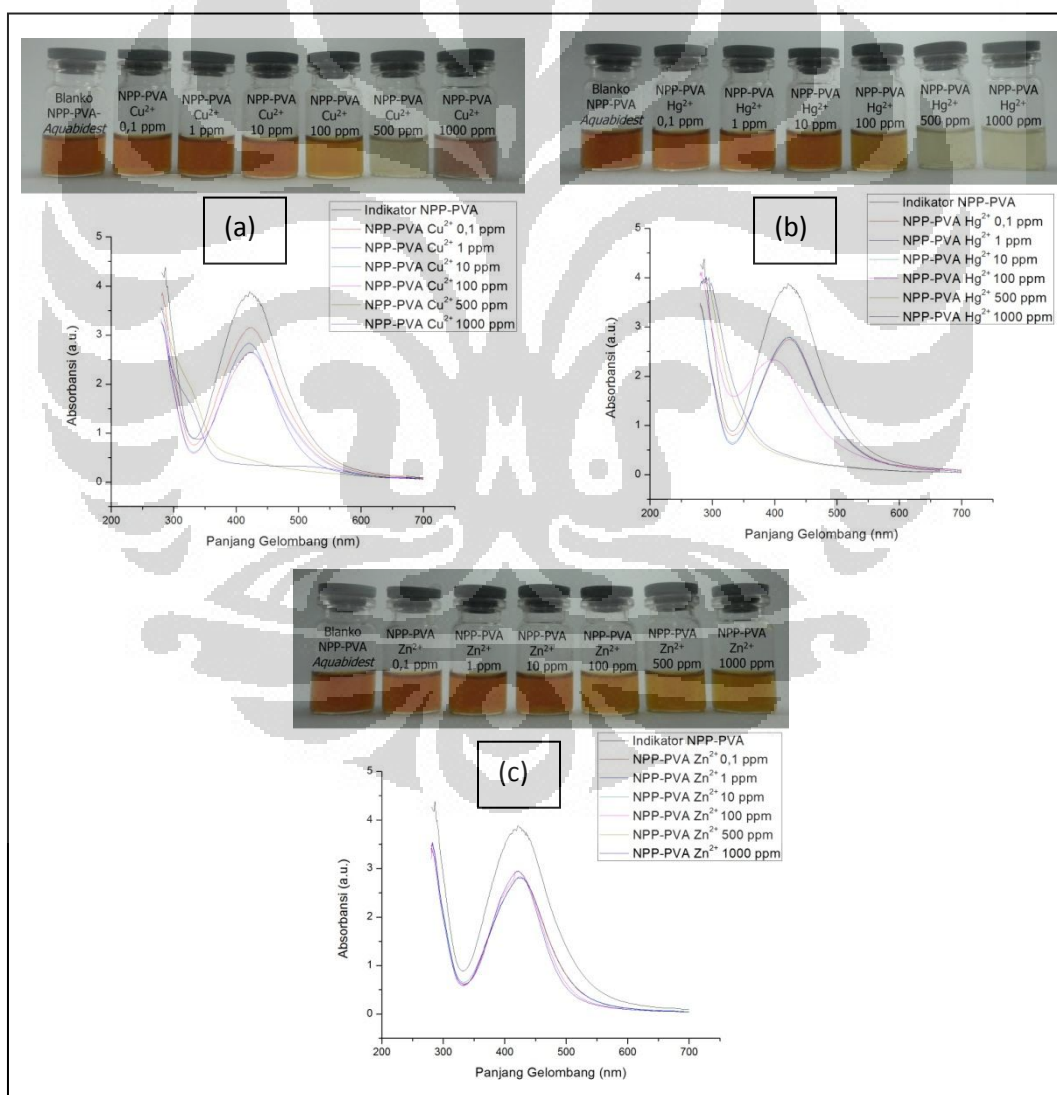


Gambar 4.8. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% pada ion Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , dan Cu^{2+} dengan konsentrasi 1000 ppm

Gambar 4.8. menunjukkan bahwa selektivitas dari nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) telah meningkat dengan ditandai perubahan warna secara selektif pada larutan analit ion Cu^{2+} menjadi ungu muda. Perubahan warna tersebut tidak muncul pada larutan analit yang mengandung logam-logam lain. Perubahan warna menjadi bening terjadi pada larutan analit Hg^{2+} 1000 ppm dan perubahan warna menjadi jingga terjadi pada larutan analit Zn^{2+} 1000 ppm.

Komponen-komponen pada indikator, yaitu AgNO_3 1 mM, air rebusan daun bisbul, larutan PVA 1% (b/v) telah diujikan pula pada larutan analit dan terbukti tidak menghasilkan perubahan warna. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan warna yang terjadi pada analit benar-benar disebabkan oleh reaksi antara NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) dengan logam analit.

Kemampuan NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) dalam mendeteksi keberadaan ion logam kemudian dilanjutkan pada rentang konsentrasi yang lebih kecil. Gambar 4.9. menunjukkan kemampuan indikator nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) dalam mendeteksi ion Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} pada berbagai konsentrasi.



Gambar 4.9. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% pada ion Cu^{2+} (a), Hg^{2+} (b), dan Zn^{2+} (c), pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm, dengan pengamatan visual dan pengujian dengan spektrofotometer UV-Vis.

Gambar 4.9.a. menunjukkan bahwa NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) bereaksi dengan larutan analit ion Cu^{2+} dan memberikan warna keunguan secara selektif pada konsentrasi 1000 ppm. Perubahan warna menjadi bening terjadi pada konsentrasi Cu^{2+} 500 ppm dan perubahan menjadi jingga terjadi pada konsentrasi Cu^{2+} 100 ppm. Perubahan warna tersebut berlangsung dalam waktu kurang dari 15 menit. Larutan hasil deteksi memiliki pH 4-5. Spektrum absorbansi UV-Vis dari larutan hasil deteksi menunjukkan penurunan absorbansi NPP seiring dengan peningkatan konsentrasi Cu^{2+} . Polimer PVA diduga mampu menangkap ion Cu^{2+} yang kemudian bereaksi dengan NPP dan menghasilkan perubahan warna secara selektif.

Gambar 4.9.b. menunjukkan perubahan warna menjadi bening pada larutan analit Hg^{2+} 1000 dan 500 ppm, serta perubahan warna menjadi jingga pada 100 ppm. Hasil spektrum absorbansi UV-Vis terlihat menumpuk pada larutan analit Hg^{2+} 0,1-10 ppm. Hasil ini menunjukkan tidak adanya korelasi penurunan absorbansi NPP seiring peningkatan konsentrasi pada 0,1-10 ppm. Puncak absorbansi NPP mulai turun dan bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih kecil pada konsentrasi 100 ppm. Puncak absorbansi NPP hilang pada konsentrasi 500-1000 ppm. Larutan analit hasil deteksi memiliki pH 4-5.

Gambar 4.9.c. menunjukkan perubahan warna menjadi jingga pada larutan analit Zn^{2+} dengan konsentrasi 100-1000 ppm. Hasil spektrum absorbansi UV-Vis pada larutan analit Zn^{2+} menunjukkan penurunan absorbansi NPP dibandingkan pada larutan indikator dan terlihat saling menumpuk pada konsentrasi 0,1-1000 ppm. Seluruh gambar di atas menunjukkan kemampuan deteksi ion logam yang terbaik ditemukan pada Cu^{2+} dengan hasil yang selektif serta sensitivitas hingga 100 ppm.

4.8. Pengaruh garam terhadap sensitivitas nanopartikel perak (NPP) sebagai indikator kolorimetri

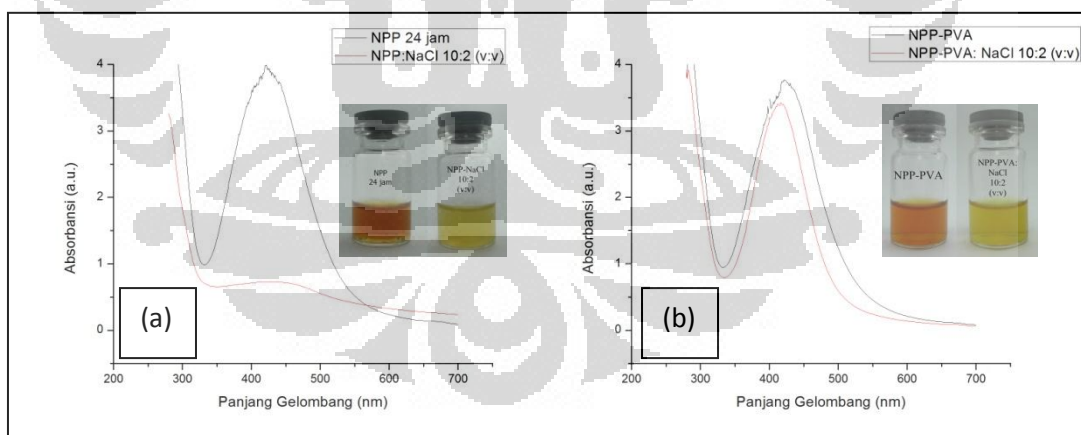
Setelah diketahui bahwa NPP telah meningkat selektivitasnya akibat modifikasi dengan larutan PVA 1% (b/v), penelitian dilanjutkan pada tahap meningkatkan sensitivitas dari indikator kolorimetri tersebut. Usaha peningkatan sensitivitas dilakukan dengan menciptakan suasana lingkungan koloid yang berbeda agar interaksi antara NPP dan analit juga berbeda pula (Dong *et.al.*,

2010). Pengaruh anion pada garam adalah mempengaruhi agregasi pada nanopartikel dan meningkatkan interaksi pada NPP. Pengaruh ini disebabkan oleh permukaan NPP yang termodifikasi oleh anion pada garam sehingga meningkatkan kemampuan NPP dalam menangkap analit (Dong, 2010).

Usaha peningkatan sensitivitas NPP pada penelitian ini dilakukan dengan penambahan garam NaCl 1 M karena diketahui bahwa anion Cl^- memberikan pengaruh serta afinitas paling besar pada permukaan NPP dibandingkan dengan ion NO_3^- dan SO_4^{2-} (Dong, 2010).

4.8.1 Pengaruh penambahan NaCl 1 M pada nanopartikel perak (NPP) dan nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA)

Nanopartikel perak (NPP) yang belum dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) serta yang telah dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) ingin diketahui kemampuannya dalam mendeteksi keberadaan logam dengan dilakukan penambahan garam NaCl 1 M. Pengaruh penambahan garam NaCl 1 M pada NPP dan NPP termodifikasi PVA 1% (b/v), setelah diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 15 menit, ditunjukkan pada gambar 4.10.



Gambar 4.10. Pengaruh penambahan garam NaCl 1 M pada NPP tanpa PVA (a) dan NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (b), dengan rasio Indikator:NaCl 10:2 (v:v).

Gambar 4.10. menunjukkan bahwa penambahan garam NaCl 1 M menyebabkan perubahan warna indikator menjadi kuning terang. Pada gambar 4.10.a. terlihat bahwa penambahan garam NaCl 1 M pada NPP tanpa PVA menyebabkan penurunan absorbansi yang signifikan pada λ_{maks} NPP. Gambar

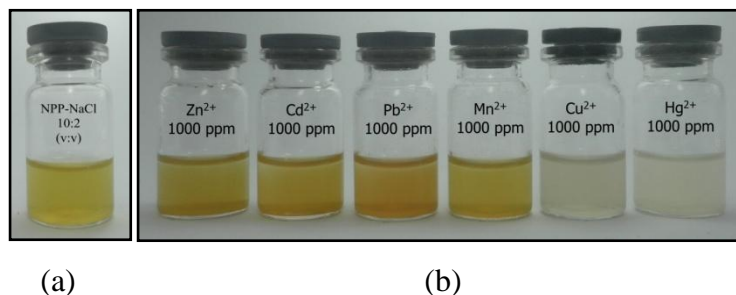
4.8.b menunjukkan bahwa NPP yang telah dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v) memiliki kemampuan yang lebih baik dalam mempertahankan jumlah NPP. Penurunan absorbansi NPP salah satu penyebabnya adalah berkurangnya konsentrasi NPP akibat penambahan volume oleh larutan NaCl 1 M.

NPP tanpa PVA mengalami penurunan absorbansi yang drastis yaitu sebesar 3,14 a.u. dengan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) yang tetap pada 422 nm. NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) mengalami penurunan absorbansi hanya sebesar 0,4 a.u dan terjadi pergeseran panjang gelombang dari 422 nm menjadi 417 nm. Nilai *spectral bandwidth* pada NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) menjadi lebih kecil dari 106,05 nm menjadi 80,72 nm. Dari data tersebut, dapat disimpulkan bahwa NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) lebih mampu mempertahankan jumlah NPP serta distribusi ukuran partikelnya, setelah penambahan NaCl 1 M.

Telah diketahui pula bahwa anion pada garam dapat menyebabkan turunnya stabilitas dari nanopartikel akibat kemampuannya sebagai agen pengagregasi antar partikel (Park, 2010). Oleh karena itu, kendati pun NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) masih memiliki absorbansi yang cukup tinggi setelah penambahan NaCl 1 M, stabilitas dari larutan tersebut masih perlu diteliti lebih lanjut.

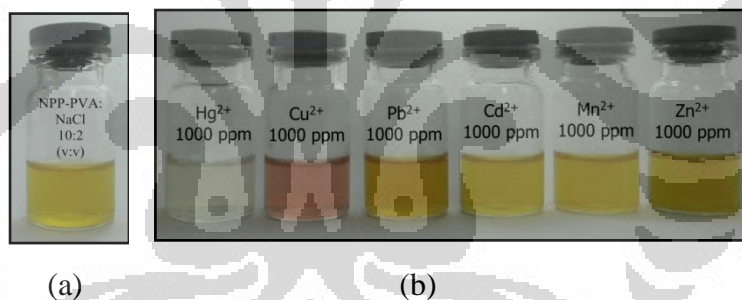
4.8.2 Pengaruh penambahan NaCl 1 M (prosedur A) terhadap pengujian pada larutan analit

Nanopartikel perak (NPP) tanpa PVA dan NPP yang telah termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA), digunakan untuk deteksi logam pada larutan analit. NPP dan NPP-PVA ditambahkan garam NaCl 1 M (10:2) v:v terlebih dahulu dan dilakukan pengadukan selama 15 menit pada masing-masing larutan indikator tersebut. Hasil pengujian pada larutan analit ditunjukkan pada gambar 4.11 dan gambar 4.12.



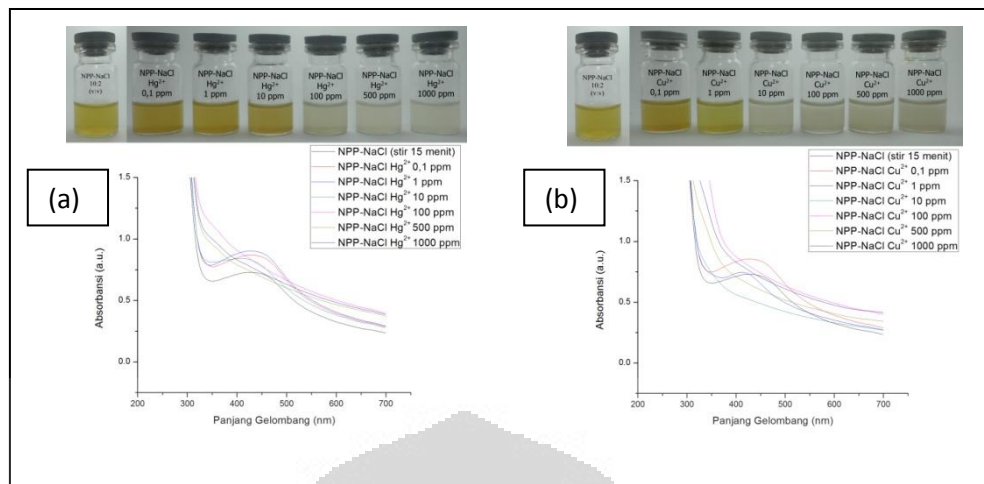
Gambar 4.11. Pengujian NPP tanpa PVA yang ditambahkan garam NaCl 1 M pada indikator (a) sebelum deteksi. Hasil uji berturut-turut dari kiri ke kanan pada ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , dan Hg^{2+} pada konsentrasi 1000 ppm (b).

Gambar 4.11 menunjukkan bahwa perubahan warna yang signifikan terjadi pada larutan analit Cu^{2+} dan Hg^{2+} dengan perubahan warna yang sama, yaitu menjadi bening. Perubahan warna yang sama ini menunjukkan bahwa indikator NPP tanpa PVA kurang selektif. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang ditambahkan NaCl 1 M dan diaduk selama 15 menit, pada larutan analit ditunjukkan pada gambar 4.12.



Gambar 4.12. Pengujian NPP-PVA yang ditambahkan garam NaCl 1 M pada indikator (a) sebelum deteksi. Hasil uji berturut-turut dari kiri ke kanan pada ion Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , dan Zn^{2+} pada konsentrasi 1000 ppm (b).

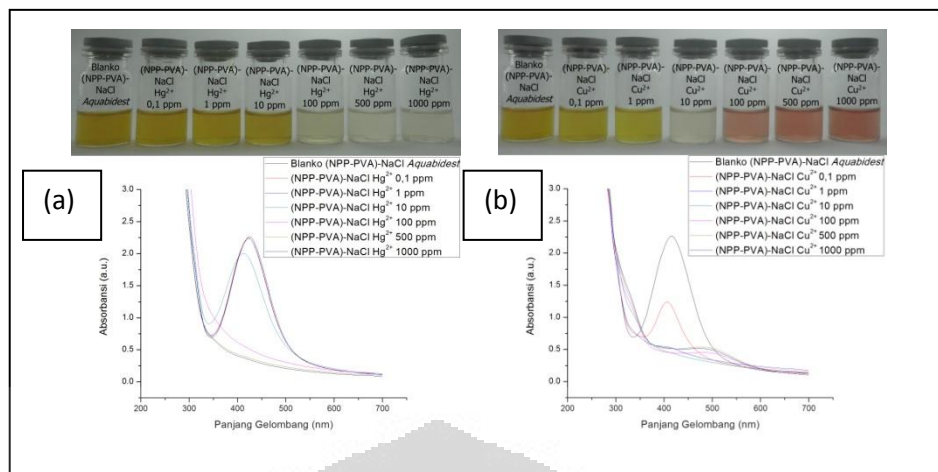
Gambar 4.12. menunjukkan bahwa perubahan warna yang signifikan terjadi pada larutan analit ion Hg^{2+} dan Cu^{2+} . Perubahan warna yang terjadi pada analit Hg^{2+} dan Cu^{2+} 1000 ppm dapat dibedakan secara selektif karena perubahan warna pada analit Cu^{2+} menjadi ungu muda tidak terjadi pada larutan analit lainnya. Kemudian pengujian dilanjutkan untuk analit Cu^{2+} dan Hg^{2+} pada rentang konsentrasi yang lebih kecil. Hasil pengujian tersebut ditunjukkan pada gambar 4.13 untuk NPP tanpa PVA dan gambar 4.14 untuk NPP termodifikasi PVA 1% (b/v).



Gambar 4.13. Hasil uji NPP tanpa PVA yang ditambahkan NaCl 1 M, kemudian direaksikan dengan larutan analit Hg^{2+} (a) dan larutan analit Cu^{2+} (b) pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.

Gambar 4.13 menunjukkan bahwa NPP tanpa PVA yang ditambahkan NaCl 1 M memiliki pola serapan yang serupa dengan sensitivitas yang berbeda. Pada larutan analit Hg^{2+} perubahan warna menjadi bening terjadi pada konsentrasi terkecil 100 ppm, sedangkan pada larutan analit Cu^{2+} terjadi pada konsentrasi terkecil 10 ppm. Puncak absorbansi dari NPP menghilang pada larutan yang berubah warna menjadi bening. Penurunan absorbansi pada panjang gelombang maksimum NPP terlihat nyata di konsentrasi 10 ppm pada larutan analit Hg^{2+} dan 1 ppm pada larutan analit Cu^{2+} . Hal ini menunjukkan bahwa penambahan garam NaCl 1 M meningkatkan sensitivitas indikator, namun tidak memperbaiki selektivitasnya. Selektivitas belum cukup baik ditandai dengan perubahan warna serta pola spektrum serapan yang serupa pada larutan analit Hg^{2+} dan Cu^{2+} .

Hasil uji pada NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang disertai penambahan garam NaCl 1 M pada indikator, ditunjukkan pada gambar 4.14.



Gambar 4.14. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang ditambahkan NaCl 1 M, kemudian digunakan untuk deteksi analit Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b) pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.

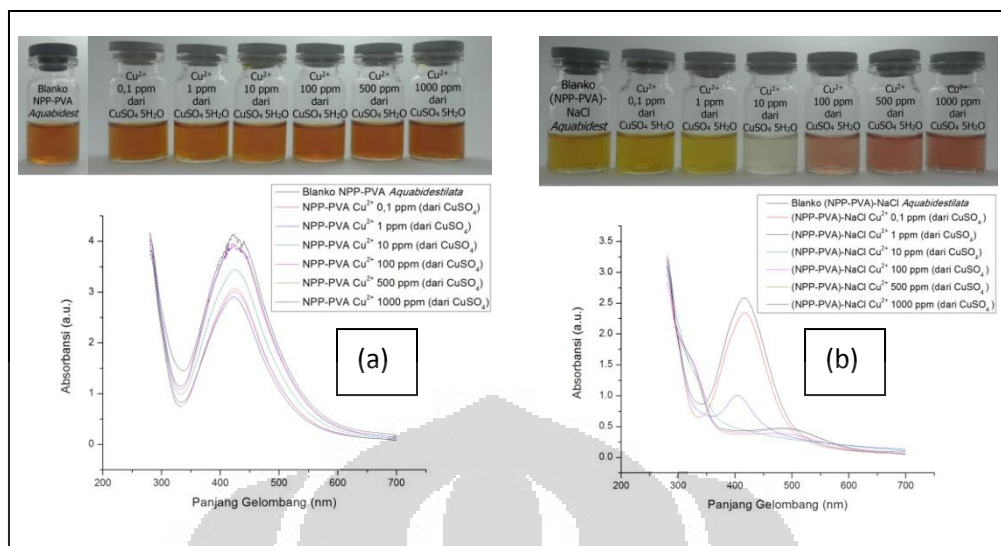
Gambar 4.14. menunjukkan bahwa hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) pada larutan analit Hg^{2+} meningkat sensitivitasnya berdasarkan perubahan warna, sebagaimana NPP yang tidak dimodifikasi PVA 1% (b/v) hingga pada konsentrasi terkecil 100 ppm. Pada larutan analit Cu^{2+} , sensitivitasnya meningkat berdasarkan perubahan warna, hingga pada konsentrasi terkecil 1 ppm. Perubahan warna tersebut terjadi dalam waktu kurang dari 15 menit. Spektrum absorbansi UV-Vis hasil uji pada analit Cu^{2+} menunjukkan munculnya puncak serapan baru pada 470 nm untuk larutan analit yang berubah warnanya menjadi ungu muda. Berdasarkan spektrum absorbansi UV-Vis, terlihat penurunan absorbansi NPP pada larutan Cu^{2+} dengan konsentrasi 0,1 ppm (pengukuran dilakukan setelah 15 menit). Setelah 1 jam, perubahan warna antara 0,1 ppm dengan blanko (tanpa ion Cu^{2+}) juga terlihat jelas, sedangkan pada larutan analit Hg^{2+} tidak demikian. Dari data-data tersebut, dapat disimpulkan bahwa larutan memiliki sensitivitas dan selektivitas yang tinggi untuk larutan analit Cu^{2+} .

Telah diuji pula NPP-PVA berumur 50 hari untuk mendeteksi analit ion Cu^{2+} dan ternyata indikator tersebut mampu mendeteksi ion Cu^{2+} sebagaimana tergambar pada lampiran. Warna ungu yang semakin pekat diperkirakan karena indikator memiliki distribusi ukuran partikel yang lebih besar pada umur 50 hari.

4.8.3. Pengaruh garam analit terhadap deteksi logam oleh indikator nanopartikel perak (NPP)

Peran anion Cl^- dalam mempengaruhi permukaan NPP menimbulkan dugaan bahwa kemampuan deteksi logam juga dipengaruhi oleh garam analit yang digunakan pada percobaan. Oleh karena itu, pengujian terhadap ion logam dari garam analit yang berbeda perlu dilakukan. NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) sebelum ditambahkan NaCl 1 M dan setelah ditambahkan NaCl 1 M, digunakan untuk mendeteksi ion Cu^{2+} yang dibuat dari garam CuSO_4 . Hasil pengujian tersebut ditunjukkan pada gambar 4.15.

Dari gambar 4.15. terlihat bahwa ternyata NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) tidak mampu mendeteksi keberadaan ion Cu^{2+} yang berasal dari garam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pada konsentrasi yang sama dengan percobaan sebelumnya. Hal ini menunjukkan bahwa diperlukan lingkungan yang mengandung anion Cl^- untuk bisa mendeteksi ion Cu^{2+} secara visual. Kemampuan NPP-PVA dalam mendeteksi keberadaan ion Cu^{2+} pada percobaan sebelumnya juga dipengaruhi oleh keberadaan ion Cl^- , sebab larutan analit Cu^{2+} dibuat dari garam CuCl_2 . Hal ini dibuktikan pada hasil uji menggunakan NPP-PVA yang diberikan penambahan NaCl 1 M pada indikator, kemudian diujikan pada larutan analit Cu^{2+} berbagai konsentrasi (gambar 4.15.b). Hasilnya menunjukkan perubahan warna serta spektrum absorbansi UV-Vis yang serupa dengan pengujian pada analit Cu^{2+} dari garam CuCl_2 .



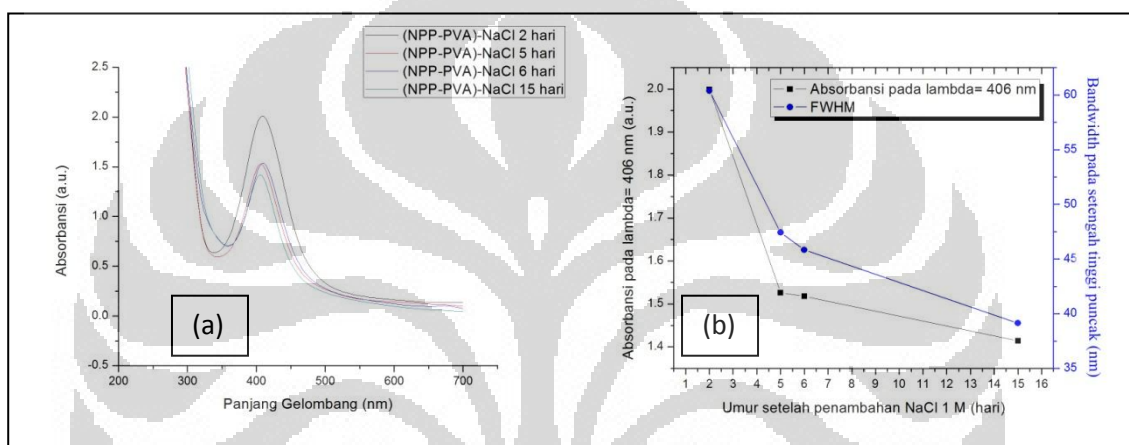
Gambar 4.15. Hasil uji NPP-PVA (a) dan NPP-PVA dengan penambahan NaCl 1 M (b) pada larutan analit Cu²⁺ yang berasal dari garam CuSO₄ 5H₂O dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.

Berdasarkan hasil pengujian tersebut dapat diduga mekanisme reaksi antara NPP dengan analit Cu²⁺ membutuhkan lingkungan yang mengandung anion, dalam hal ini ion Cl⁻. Telah diketahui bahwa keberadaan ion Cl⁻ dapat mempengaruhi permukaan dari nanopartikel serta mempengaruhi interaksinya dengan analit akibat afinitasnya yang kuat pada nanopartikel (Dong, 2010). Berdasarkan data tersebut, dapat disimpulkan bahwa NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang ditambah NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v), diaduk dengan pengaduk magnetik selama 15 menit, akan mampu mendeteksi keberadaan ion Cu²⁺ pada larutan analit yang berasal dari garam apapun hingga konsentrasi 1 ppm.

Hasil uji pada larutan analit Cu²⁺ dari garam CuSO₄ 5 H₂O oleh NPP-PVA yang ditambahkan NaCl 1 M, juga menunjukkan puncak absorbansi baru pada panjang gelombang 470 nm, untuk larutan yang berubah warna menjadi ungu muda (100 ppm). Absorbansi NPP mulai hilang pada konsentrasi 1 ppm dan benar-benar hilang pada konsentrasi 10 ppm. Hal-hal tersebut juga ditemukan pada pengujian dengan ion Cu²⁺ dari garam analit CuCl₂.

4.8.4 Kestabilan indikator nanopartikel perak termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) yang ditambahkan NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v)

Penurunan absorbansi yang terjadi setelah penambahan NaCl 1 M pada larutan indikator menimbulkan dugaan stabilitas dari indikator dapat menurun, walaupun bersamaan dengan itu, sensitivitas indikator juga meningkat. Hal ini dibuktikan dengan menguji absorbansi UV-Vis dari indikator jika dilakukan penyimpanan setelah penambahan NaCl 1 M. Pengamatan dilakukan hingga umur NPP 15 hari penyimpanan setelah penambahan NaCl 1 M. Hasil uji tersebut ditunjukkan pada gambar 4.16.



Gambar 4.16. Hasil pengujian spektrum absorbansi UV-Vis NPP-PVA yang ditambahkan NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v) dan disimpan hingga 15 hari. Spektrum absorbansi UV-Vis ditampilkan secara *overlay* (a) dan dibuat grafik penurunan absorbansi serta lebar pita (*bandwidth*) pada setengah tinggi puncak (b).

Gambar 4.16. menunjukkan bahwa absorbansi dari NPP menurun seiring waktu setelah penambahan NaCl 1 M ke dalam indikator. Absorbansi dan lebar pita (*spectral bandwidth*) pada setengah tinggi puncak menunjukkan penurunan hingga waktu penyimpanan 15 hari (gambar 4.16.b). Endapan putih juga mulai nampak setelah penyimpanan selama 1 pekan. Hal ini menunjukkan bahwa stabilitas indikator menurun akibat penambahan NaCl 1 M ke dalamnya. Hal ini sesuai dengan pengamatan Dong, 2010 yang mengamati penurunan kestabilan Fe₂O₃ nanopartikel. Oleh karena itu, dalam pengaplikasiannya, pencampuran NaCl 1 M dengan NPP-PVA dilakukan sesaat sebelum deteksi logam dan bukan untuk disimpan.

4.8.5. Pengaruh penambahan NaCl 1 M (prosedur B) terhadap pengujian pada larutan analit

Telah dilakukan pula pengujian penambahan NaCl 1 M dengan cara menambahkan larutan NaCl 1 M sebanyak 1 ml pada masing-masing vial hasil reaksi antara NPP-PVA dengan larutan analit (prosedur B). Hasil pada pengujian dengan prosedur ini ditunjukkan pada gambar 4.17. untuk NPP tanpa PVA dan gambar 4.18. untuk NPP termodifikasi PVA 1% (b/v).

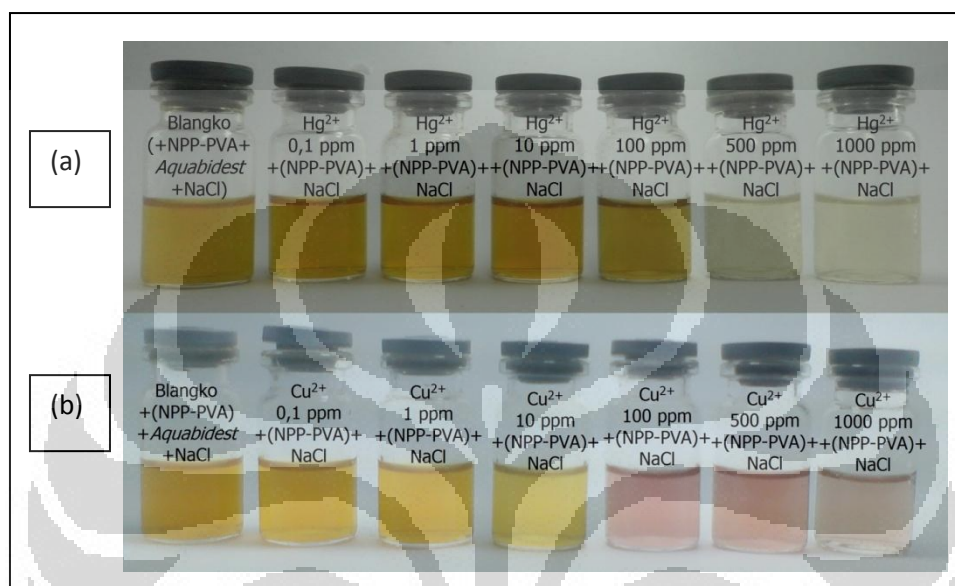


Gambar 4.17. Hasil uji NPP tanpa PVA yang dicampurkan dengan larutan analit Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b), kemudian ditambahkan larutan NaCl 1 M 1 ml pada masing-masing vial.

Berdasarkan pengamatan visual pada gambar 4.17. terlihat bahwa sensitivitas indikator meningkat pada larutan analit ion Cu^{2+} hingga konsentrasi terkecil 100 ppm dan belum terlihat pengaruh peningkatan sensitivitasnya pada larutan analit Hg^{2+} dalam waktu yang sama. Pada prosedur A dalam waktu yang sama, perubahan warna menjadi bening telah terlihat pada Cu^{2+} 10 ppm dan Hg^{2+} 100 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi antara indikator dengan analit menggunakan prosedur B membutuhkan waktu yang lebih lama dibandingkan dengan prosedur A. Hal ini dapat disebabkan oleh anion Cl^- pada prosedur A telah secara homogen tersebar dalam seluruh indikator akibat proses pengadukan selama 15 menit. Proses pengadukan pada prosedur A juga menyebabkan

interaksi antara anion Cl^- untuk mempengaruhi permukaan NPP terjadi dengan lebih cepat. Dari segi pengamatan secara visual, uji menggunakan prosedur A memberikan hasil yang lebih cepat dibandingkan dengan prosedur B.

Hal ini juga terjadi pada NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang ditunjukkan pada gambar 4.18.



Gambar 4.18. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang dicampurkan dengan larutan analit Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b), kemudian ditambahkan larutan NaCl 1 M 1 ml pada masing-masing vial.

Berdasarkan pengamatan visual, NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) yang digunakan untuk uji pada analit Hg^{2+} dan Cu^{2+} menggunakan prosedur B, memiliki sensitivitas yang sama dengan NPP tanpa PVA, namun dengan selektivitas yang meningkat untuk Cu^{2+} . Berdasarkan data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa prosedur B memberikan hasil yang lebih lama melalui pengamatan visual dibandingkan prosedur A.

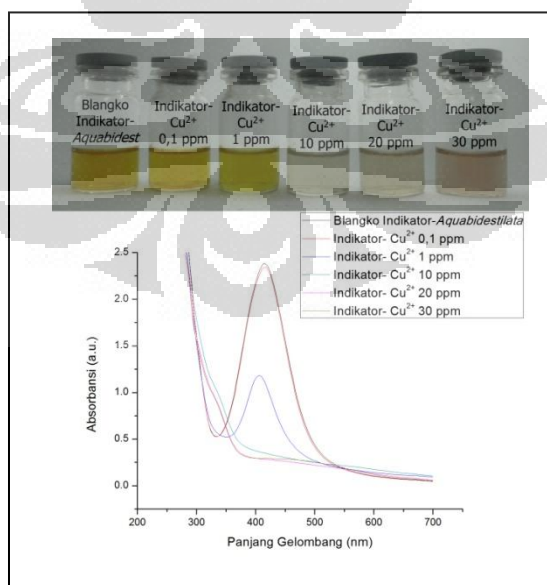
Pengujian-pengujian yang dilakukan pada larutan analit mengarah pada satu kesimpulan prosedur pembuatan indikator yang optimum serta prosedur pengujian pada analit yang optimum. Berdasarkan data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa nanopartikel perak (NPP) termodifikasi PVA 1% (b/v) yang direaksikan dengan NaCl 1 M dengan perbandingan rasio 10:2 (v:v), kemudian langsung direaksikan dengan larutan analit, adalah prosedur terpilih. Dari segi penyimpanan, NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) merupakan larutan indikator

yang stabil dan pencampurannya dengan NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v) harus dilakukan sesaat sebelum diuji pada analit karena penambahan NaCl pada indikator selain meningkatkan sensitivitas, juga dapat menurunkan kestabilannya dalam beberapa hari. Telah diujikan pula bahwa NPP-PVA berumur 50 hari masih dapat digunakan sebagai indikator dengan prosedur terpilih tersebut, untuk digunakan sebagai indikator kolorimetri tembaga (Cu) yang selektif dan sensitif hingga konsentrasi terkecil 1 ppm.

Perhitungan *limit of detection* (LOD) berdasarkan kurva regresi linier spektrofotometer UV-Vis pada konsentrasi Cu^{2+} (dari garam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,09983; 0,8067; 0,9983; 9,983; dan 29,949 ppm juga telah dilakukan. Pengukuran dilakukan setelah indikator direaksikan selama 15 menit. Sebagaimana perhitungan yang tertera pada lampiran, didapatkan LOD indikator berdasarkan hasil spektrofotometer UV-Vis sebesar 0,459 ppm.

4.9 Uji coba indikator terpilih untuk diaplikasikan pada sampel

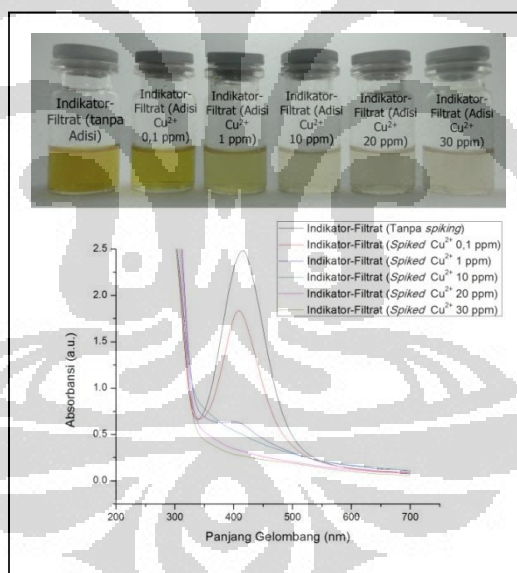
Dalam pengujian pada sampel, dibuat larutan analit Cu^{2+} dengan rentang konsentrasi yang lebih kecil (0,1-30 ppm) sebagai simulasi pencemaran yang mungkin terjadi di lingkungan. Hasil pengujian indikator dan prosedur pengujian terpilih pada larutan analit Cu^{2+} 0,1-30 ppm, ditunjukkan pada gambar 4.19.



Gambar 4.19. Hasil uji indikator terpilih pada logam analit Cu^{2+} dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm.

Berdasarkan gambar 4.19., kemampuan indikator terpilih dalam mendeteksi keberadaan logam Cu^{2+} hingga konsentrasi terkecil 1 ppm. Hal ini terlihat dari menurunnya spektrum absorbansi NPP pada konsentrasi tersebut serta perubahan warna secara visual menjadi lebih terang. Warna keunguan hanya sedikit muncul pada konsentrasi Cu^{2+} 30 ppm. Pengetahuan akan kemampuan indikator tersebut akan digunakan dalam aplikasi terhadap sampel makroalga merah *Kappaphycus alvarezii*.

Sampel makroalga merah *Kappaphycus alvarezii* dipreparasi menggunakan metode destruksi basah. Pada preparasi sampel dengan destruksi basah, telah dilakukan metode adisi (*spiking*) logam tembaga (Cu) pada sampel agar dihasilkan konsentrasi akhir pada filtrat sebesar 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm. Hasil pengujian indikator terpilih pada filtrat destruksi basah makroalga *Kappaphycus alvarezii* ditunjukkan pada gambar 4.20.



Gambar 4.20. Hasil uji indikator terpilih pada filtrat destruksi basah makroalga merah *Kappaphycus alvarezii* dengan metode adisi (*spiking*) untuk mendapatkan konsentrasi filtrat: 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm.

Gambar 4.20 menunjukkan bahwa indikator terpilih mampu mendeteksi keberadaan ion Cu^{2+} yang berada pada filtrat sampel makroalga merah *K. alvarezii* hasil destruksi basah. Perubahan warna secara visual terjadi dalam waktu kurang dari 15 menit, nampak terlihat hingga konsentrasi 1 ppm. Berdasarkan spektrum

absorbansi UV-Vis, penurunan absorbansi terjadi pada konsentrasi 0,1 ppm. Secara visual, warna pada konsentrasi 0,1 ppm akan menjadi lebih terang dan dapat dibedakan dengan filtrat tanpa adisi Cu^{2+} , dalam waktu 30 menit. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan Cu^{2+} yang ada pada filtrat hasil destruksi basah dapat dideteksi hingga konsentrasi terkecil 0,1 ppm dalam waktu 30 menit.

Setelah 6 jam, warna dari larutan hasil reaksi akan hilang secara keseluruhan. Hal ini diperkirakan karena keberadaan HNO_3 pekat sebagai pelarut sampel yang bersifat sebagai oksidator bagi NPP.

Berdasarkan data di atas, indikator kolorimetri logam tembaga mampu menyebabkan perubahan warna menjadi bening pada reaksi dengan Cu^{2+} di konsentrasi 10 $\mu\text{g/ml}$. Secara aplikasi, penggunaan indikator pada preparasi yang sama untuk sampel, akan menghasilkan warna bening jika konsentrasi $\geq 10 \mu\text{g/ml}$ dan menjadi ungu muda saat mencapai 100 $\mu\text{g/ml}$. Secara kolorimetri, indikator mampu memperlihatkan perbedaan antara konsentrasi 0,1 $\mu\text{g/ml}$ dengan 0 $\mu\text{g/ml}$ baik secara visual (setelah 30 menit) maupun spektrum absorbansi UV-Vis.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

1. Nanopartikel perak (NPP) diperoleh melalui metode *green synthesis* menggunakan air rebusan daun bisbul (*Diospyros discolor* WILLD.) dengan distribusi rata-rata ukuran partikel 60,7 nm
2. Selektivitas dan stabilitas nanopartikel perak (NPP) meningkat dengan modifikator PVA 1% (b/v)
3. Telah diketahui bahwa indikator NPP yang dimodifikasi dengan larutan PVA 1% (b/v) mampu memberikan perubahan warna ungu muda secara selektif pada analit Cu^{2+} 1000 ppm dan menjadi bening pada konsentrasi 500 ppm, serta perubahan warna menjadi bening pada ion Hg^{2+} dengan konsentrasi terkecil 500 ppm.
4. Telah diketahui bahwa NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) yang direaksikan dengan NaCl 1 M dengan rasio 10:2 (v:v), sensitivitasnya meningkat dan mampu mendeteksi keberadaan ion logam hingga konsentrasi terkecil 1 ppm pada Cu^{2+} dan 100 ppm pada Hg^{2+} secara visual.
5. Telah diketahui bahwa hasil uji secara semikuantitatif oleh indikator terpilih, mampu mendeteksi keberadaan ion Cu^{2+} dengan konsentrasi terkecil 1 ppm dalam waktu 15 menit dan 0,1 ppm dalam waktu 30 menit secara visual, pada filtrat hasil destruksi basah makroalga merah *Kappaphycus alvarezii* sebagai sampel uji coba.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai senyawa spesifik pada air rebusan daun bisbul (*Diospyros discolor* Willd.) yang mampu mereduksi perak menjadi nanopartikel.
2. Untuk pengaplikasian pada sampel, perlu penelitian lebih lanjut menggunakan sampel yang sudah dicemari pada lingkungan pertumbuhannya sehingga bisa diperoleh metode aplikasi indikator kolorimetri untuk skrining logam pada sampel secara sederhana dan *in situ*.

DAFTAR ACUAN

- Ankana, S. (2010). Production of biogenic silver nanoparticle using boswellia ovalifoliolata. *Digest journal of nanomaterials and biostructures* , 5 (2), 369-372.
- Bakir, Imawan, C., Handayani, W., & Purbaningsih, S. (2011). Biosintesis nanopartikel perak untuk deteksi ion tembaga (II) dengan metode kolorimetri. *Seminar nasional fisika LIPI* . Jakarta.
- Bar, H., Bhui, D. K., Sahoo, G. P., Sarkar, P., De., S. P., & Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of jatropha curcas. *Colloids and surfaces A: physicochemistry engineering aspects* 339 , 134-139.
- Caro, C., Castillo, P. M., Klippstein, R., Pozo, D., & Zadarenko, A. P. (2010). Silver nanoparticles: sensing and imaging applications. *Silver nanoparticles* , 210-213.
- Chandran, S. P., Chaundhary, M., Parischa, R., Ahmad, A., & Sastry, M. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnology progress* , 22, 577-583.
- Darmono. (1995). *Logam dalam sistem biologi makhluk hidup*. Bogor: UI-Press.
- Dewi, D.R. (2012). Peningkatan sensitivitas kolorimetri nanopartikel perak sebagai kandidat pendeteksi logam pencemar pada kerang hijau (*Perna viridis* Linn.). *Skripsi departemen farmasi FMIPA UI*. Depok.
- Dong, X., Gu, H., & Liu, F. (2012). Study of the surface-enhanced Raman spectroscopy of residual impurities in hydroxylamine-reduced silver colloid and the effects of anions on the colloid activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (88), 97-101.
- Dong, X., Gu, H., Kang, J., Yuan, X., Wu, J. (2010). Comparative study of surface – enhanced raman scattering activities of three kinds of silver colloids when adding anions as aggregating agents. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects* 368, 142-147.
- Dubey, M., Badauria, S., & Kushwah, B. S. (2009). Green synthesis of nanosilver particles from extract of Eucalyptus hybrida (safeda) leaf. *Digest journal of nanomaterials and biostructures* , Vol. 4 (3), p. 537-543.
- Dutta, J., & Sugunan, A. (2004). Colloidal Self-Organization for Nanoelectronics. *ICSE2004* , A6-A11.

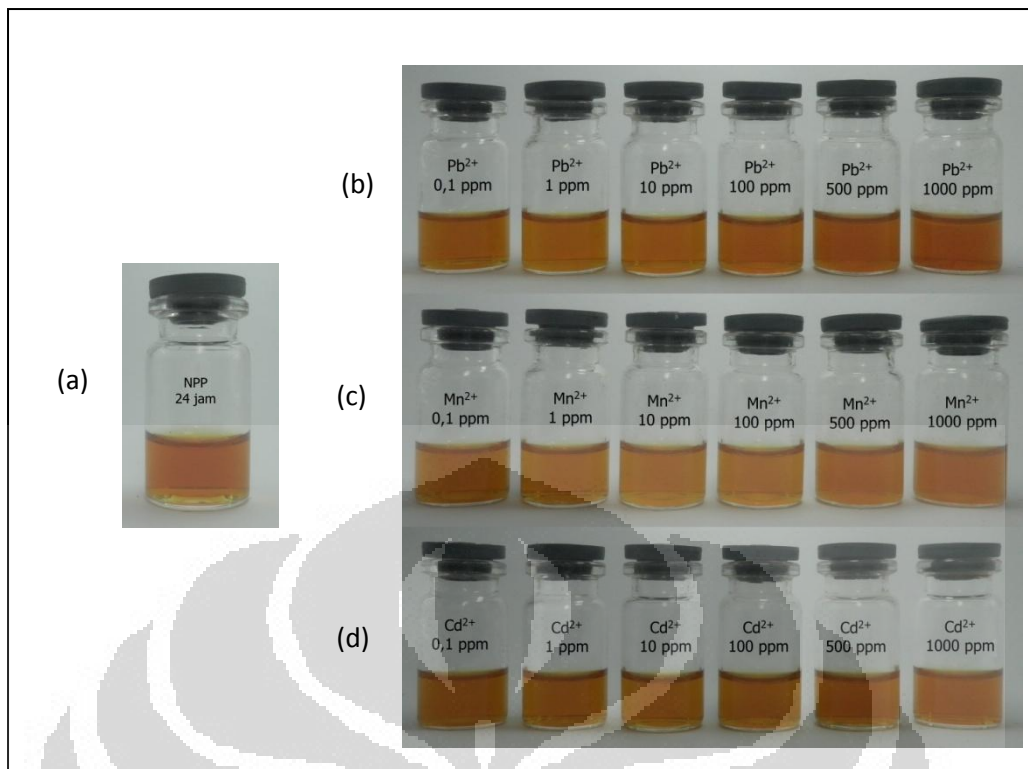
- Feldheim, D. L., Foss, C. A. (2002). Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Handayani, W., Bakir, Imawan, C., & Purbaningsih, S. (2010, September 24-25). Potensi ekstrak beberapa jenis tumbuhan sebagai agen pereduksi untuk biosintesis nanopartikel perak. Seminar nasional biologi: Fakultas biologi UGM.
- Harmita. (2006). *Analisis kuantitatif bahan baku dan sediaan farmasi*. Depok: Departemen Farmasi FMIPA Universitas Indonesia.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., & Yokozama, T. (Eds.) (2007). *Nanoparticles technology handbook*, 1-10.
- Inswiasri. (2008). Paradigma kejadian penyakit pajanan merkuri (Hg). *Jurnal ekologi kesehatan*, Vol. 7 (No. 2), 775-785.
- Jain, D. (2009). Synthesis of plant mediated silver nanoparticles using papaya fruit extract and evaluation of their antimicrobial activities. *Digest journal of nanomaterial and biostructures*, 4 (3), 557-563.
- Jha, A. K., Prasad, K., Prasad, K., & Kulkarni, A. R. (2009). Plant system: nature's nanofactory. *Colloids and surfaces B: biointerfaces* 73, 219-223.
- Kumar, V., & Yadav, S. K. (2009). Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *Journal of chemical technology and biotechnology* 84, 151-157.
- Kumar, V., Yadav, S. C., & Yadav, S. K. (2010). Syzgium cumini leaf and seed extract mediated biosynthesis of silver nanoparticles and their characterization. *Journal chemistry technology and biotechnology*, 1-9.
- Leela, A., & Vivekanandan, M. (2008). Tapping the unexploited plant resources for the synthesis of silver nanoparticles. *African journal of biotechnology*, Vol. 7 (17), pp. 3162-3165.
- Li, H., Cui, Z., Han, C. (2009). Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni²⁺ ion. *Sensors and actuators B: Chemical* 43, 87-92
- Li, H., Yao, Y., Han, C., Zhan, U. (2009). Triazole-ester modified silver nanoparticles: click synthesis and Cd²⁺ colorimetric sensing. *Chemm chomm*, 4812-4814.
- Majus, M. (2009). Analisis daya saing rumput laut Indonesia di pasar internasional. *Skripsi fakultas ekonomi dan manajemen*. Institut Pertanian Bogor: Bogor.
- Mallavadhani, U., Panda, A. K., & Rao, Y. (1998). Pharmacology and Chemotaxonomy of Diospyros. *Phytochemistry*, 38 (3), 901-951.
- Merck Index. 11th ed. No. 7562. Merck: Whitehouse Station, NJ ; p. 1208.

- Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticles resources* 10 , 507-517.
- Moore, A., & Goettmann, F. (2006). The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New journal of chemistry* , 30, 1121-1132.
- Nagarajan, R., & Hatlon, T. A. (2008). Nanoparticles: synthesis, stabilization, passivation, and functionalization. Washington, DC: American Chemical Society.
- Park, J., Y., Patel, D., Choi, E., S., Baek, M., J., Chang, Y., Kim, T., J., Lee, G., H. (2010). Salt effects on the physical properties of magnetite nanoparticles synthesized at different NaCl concentrations. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 367, 41-46.
- Parsons, J., Peralta-Videa, J., & Gardea-Torresdey, J. (2007). Use of plants in biotechnology: synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants. *Developments in environmental sciences* , Volume 5 (Concepts and applications in environmental geochemistry), 463-485.
- Patakfalvi, R., Viranyi, Z., & Dekany, I. (2004). Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solution. *Colloid and polymer science* 283 , 299-305.
- Pimpang, P., Chopun, S. (2011). Monodispersity and stability of gold nanoparticles stabilized by using polyvinyl alcohol. *Chiang mai of journal science*; 38 (1): 31-38.
- Rai, S.N., Chopra, R., C., Sharma, K. (2008). Chemical composition and mineral profiles of certain sea weeds of Indian coast. *The Indian journal of animal sciences* vol 78, No. 11.
- Rawle, A. (2010). Basic principles of particle size analysis. *technical paper of malvern instruments*. Worcestershire, United Kingdom.
- Safaepour, M., Shahverdi, A. R., Shahverdi, H. R., Khorramizadeh, M. R., dan Gohari, A.R. (2009). Green synthesis of small silver nanoparticles using geraniol and its cytotoxicity against Fibrosarcoma-Welhi 164. *Avicenna journal of medical biotechnology*, vol. 1, No. 2, 111-115.
- Salvador, A., Pascual-Marti, M. C., Adell, J. R., Requeni, A., & March, J. G. (2000). Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 22 , 301-306.
- Sang, M., L., Won, Y.,L. (2002). Determination of heavy metal ions using conductometric biosensor based on sol-gel-immobilized urease. *Bulletin of the Korean chemical society*, 23 (8), 1169-1171.

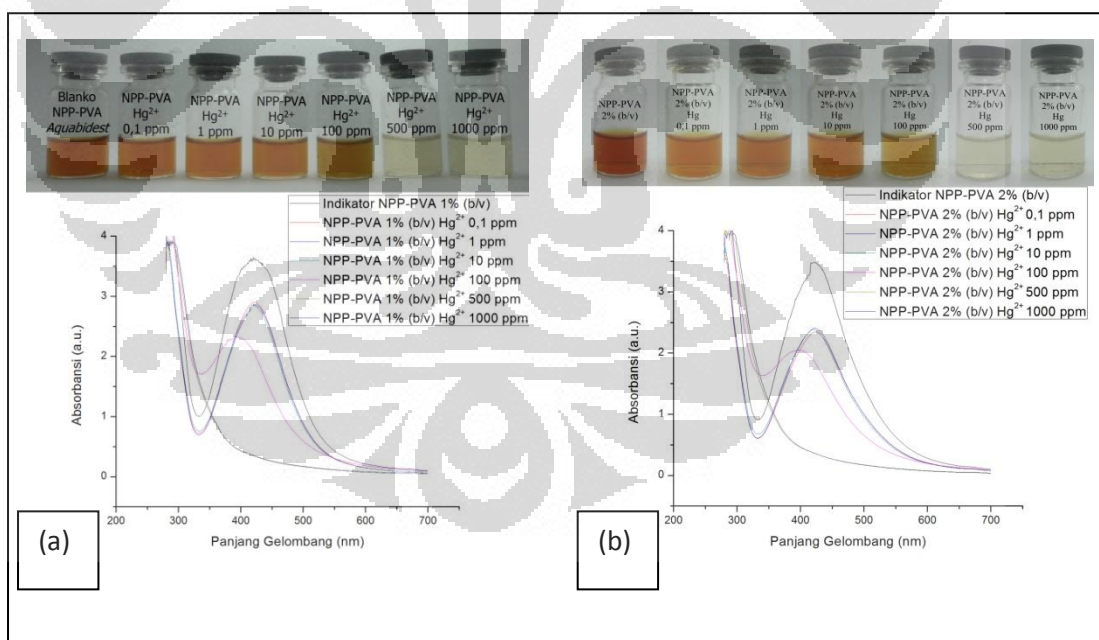
- Shabrina, N. (2011). Nanopartikel emas termodifikasi kitosan sebagai pendeteksi ion logam berat. *Skripsi departemen kimia FMIPA UI*. Depok.
- Shankar, S. S., Ahmad, A., & Sastry, M. (2003). Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnology progress* , 19, 1627-1631.
- Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A., & Sastry, M. (2004). Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of colloid and interface science* 275 (4) , 496-502.
- Shikuo Li, Yuhua Shen, Anjian Xie, Xuerong Yu, Lingguang Qiu, Li Zhang, & Qingfeng Zhang. (2007). Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annum* L. extract. *Green chemistry* , 9, 852-858.
- SNI 7387. (2009). Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan.
- Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A., & Boritz, C. (2007). Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of chemical education* , Vol. 84 (No. 2), 322-325.
- Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine* 6 , 257-262.
- Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, K. G., Luxton, T. P., & Suidan, M. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the total environment* 408 , 999-1006.
- Tsuzuki, T. (2009). Commercial Scale Production of Inorganic Nanoparticles. *International Journal of Nanotechnology* , Vol. 6, No. 5/6, pp. 567-578.
- Yokoyama, T. (2007). Basic properties and measuring method of nanoparticles: 1.1. Size effect and properties of nanoparticles. *Dalam: Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., & Yokozama, T. (Eds.) 2007. Nanoparticles technology handbook* , 1-10.



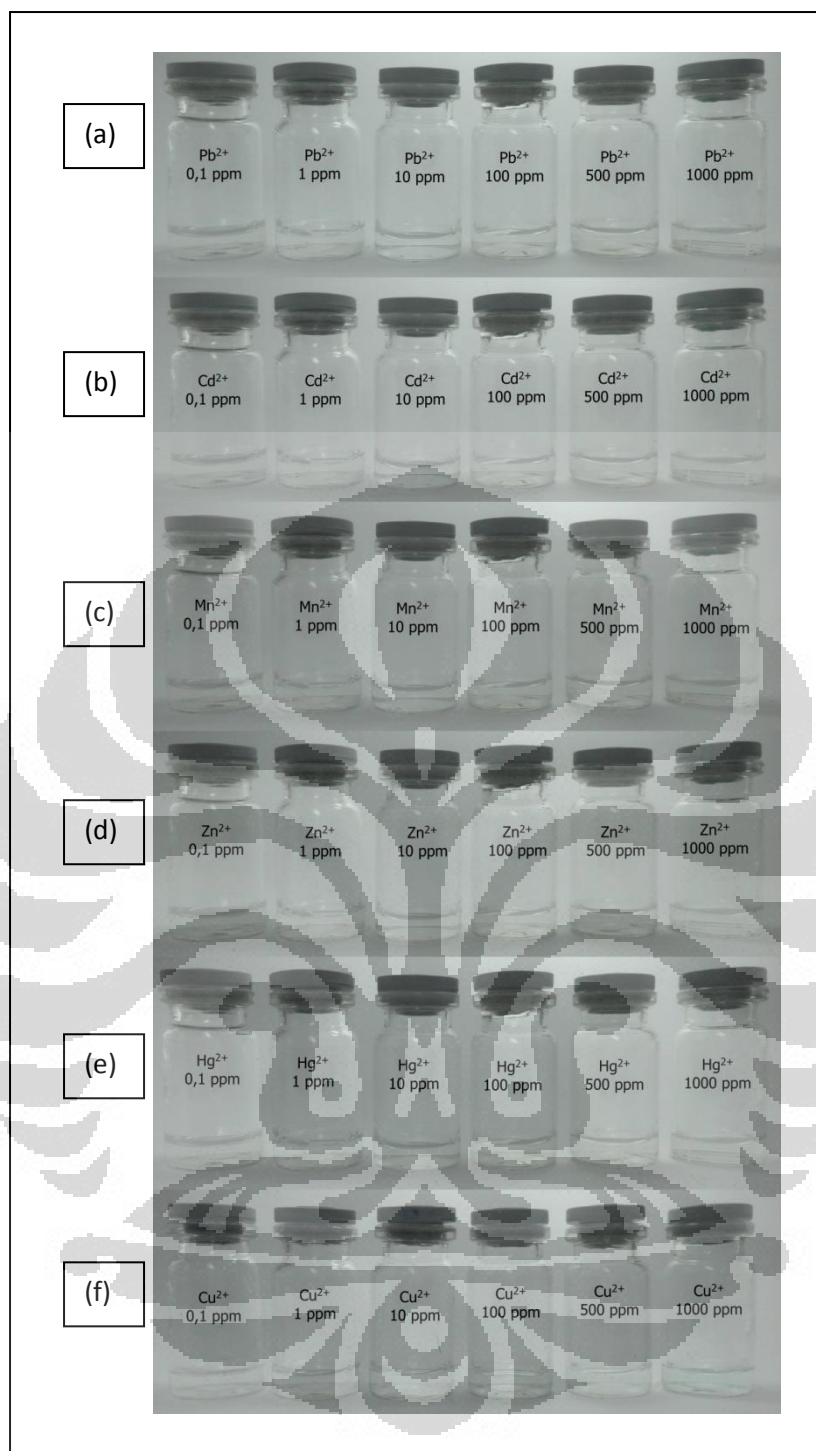
GAMBAR



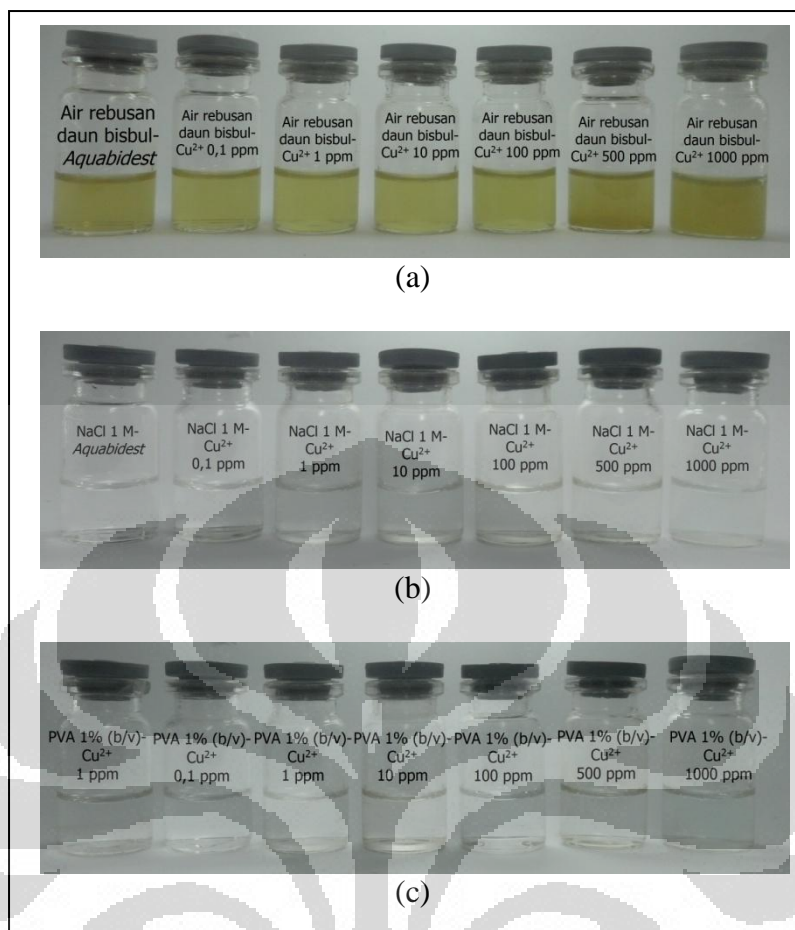
Gambar 4.21. Hasil uji nanopartikel perak (a) pada larutan logam Pb^{2+} (b), Mn^{2+} (c), dan Cd^{2+} (d), dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.



Gambar 4.22. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (a) dan PVA 2% (b/v) (b) pada larutan analit Hg^{2+} dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.



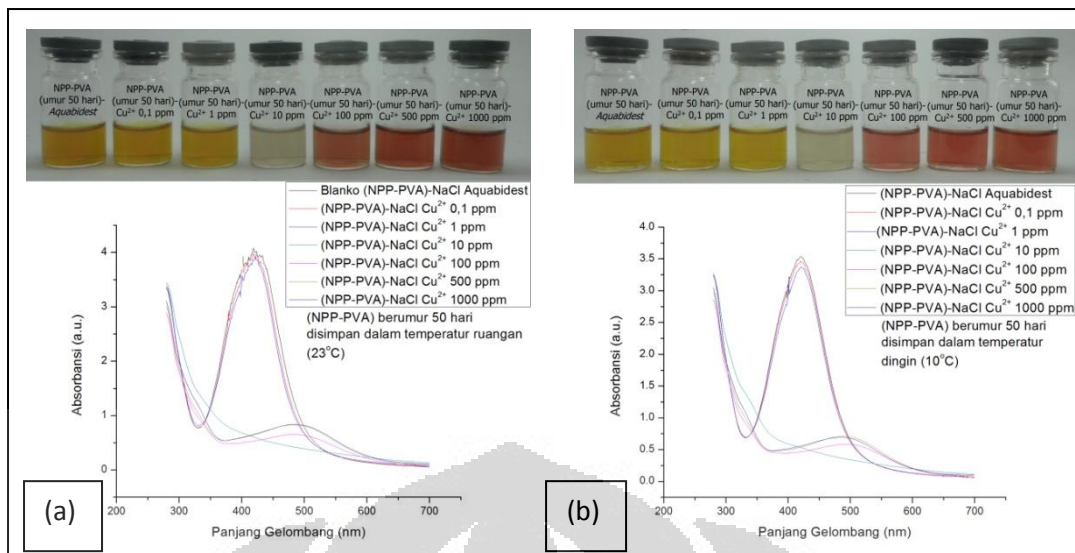
Gambar 4.23. Larutan analit ion Pb^{2+} (a), Cd^{2+} (b), Mn^{2+} (c), Zn^{2+} (d), Hg^{2+} (e), dan Cu^{2+} (f), pada konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm, sebelum diujikan dengan larutan indikator.



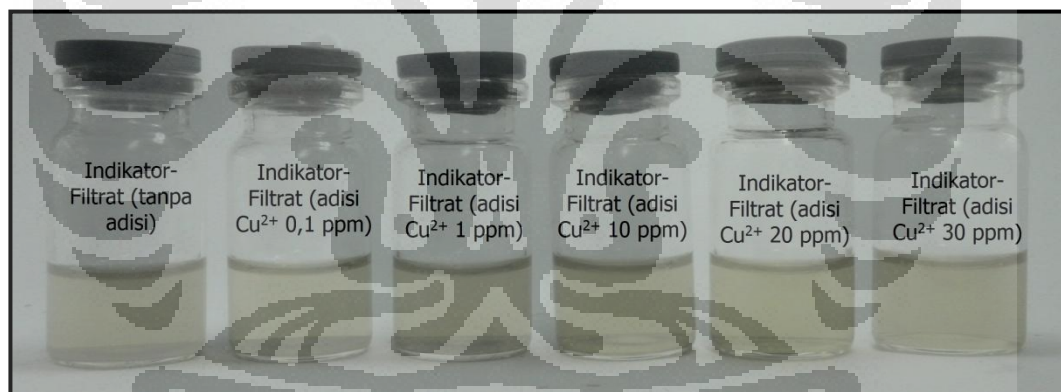
Gambar 4.24. Hasil uji untuk membuktikan bahwa perubahan warna bukan disebabkan oleh salah satu komponen indikator saja, antara lain air rebusan daun bisbul (a), NaCl 1 M (b), dan PVA 1% (b/v) (c), pada larutan analit Cu^{2+} dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.



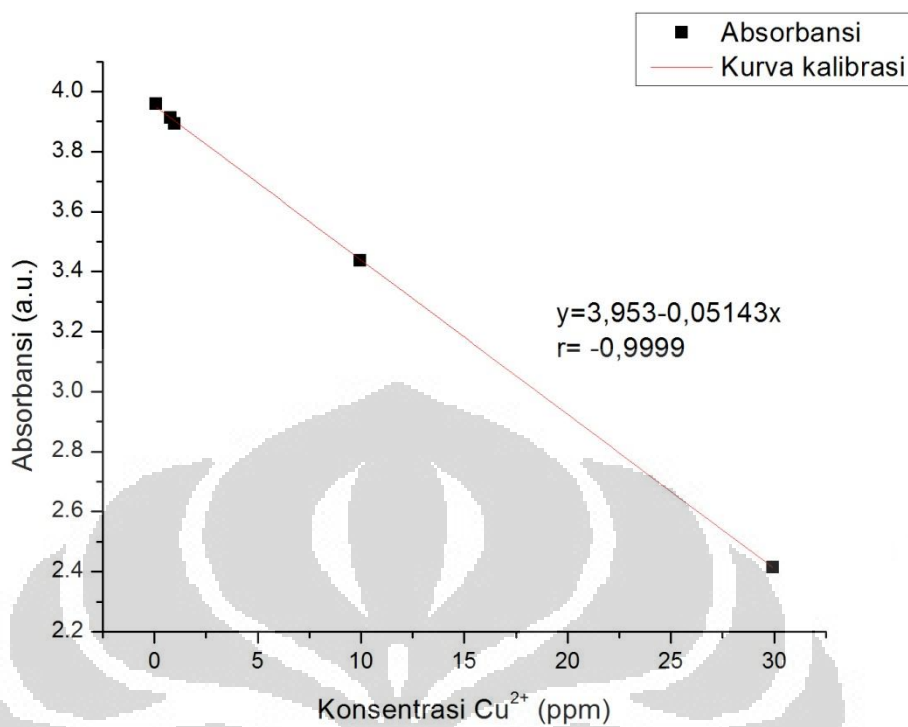
Gambar 4.25. Hasil destruksi basah makroalga merah *Kappaphycus alvarezii* yang ditampung sebanyak 1 ml untuk diujikan dengan indikator terpilih.



Gambar 4.26. Hasil uji NPP termodifikasi PVA 1% (b/v) (NPP-PVA) tersimpan dalam temperatur ruangan (23°C) (a) dan temperatur dingin (10°C) yang direaksikan dengan NaCl pada rasio 10:2 (v:v), kemudian diujikan pada larutan analit Cu²⁺ 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.



Gambar 4.27. Perubahan warna dalam uji kolorimetri pada filtrat destruksi basah *Kappaphycus alvarezii* hilang seluruh warnanya di tiap konsentrasi dalam waktu 6 jam.

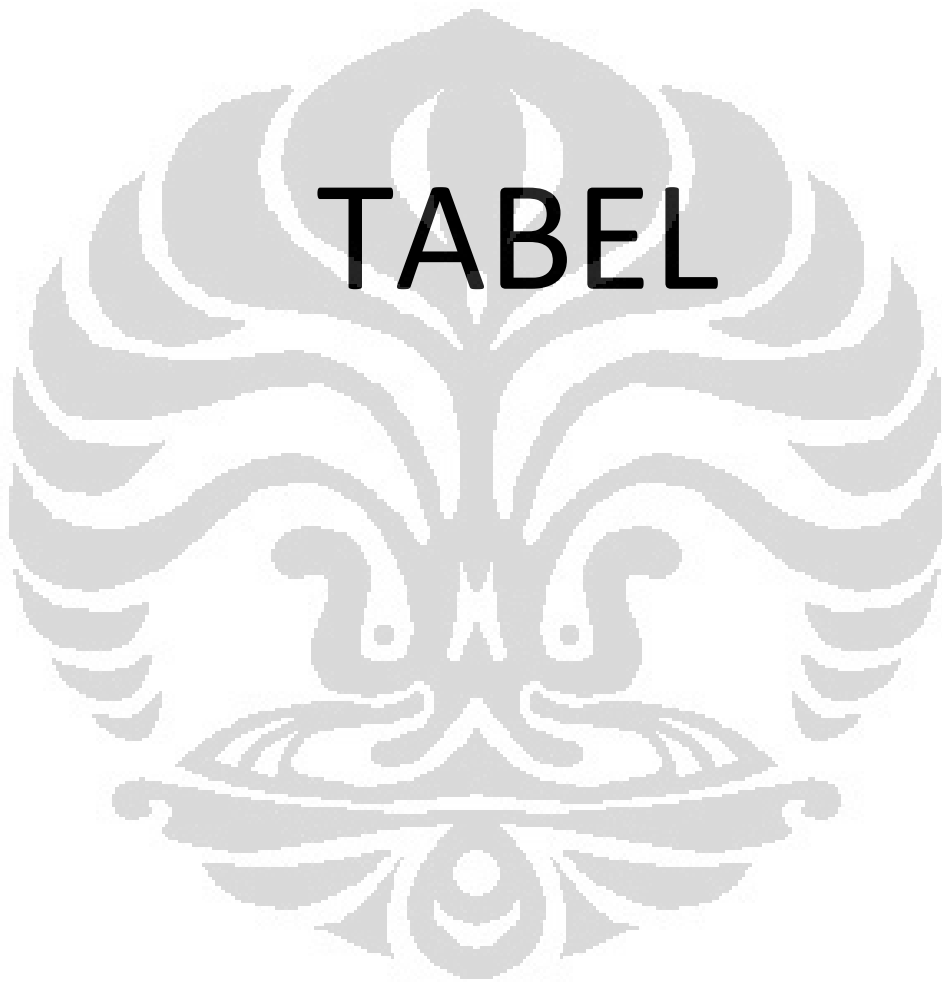


Keterangan:

$$y = 3,953 - 0,05143x$$

$$r = 0,9999$$

Gambar 4.28. Kurva kalibrasi hasil pengujian terhadap larutan analit Cu²⁺ (dari garam CuSO₄ · 5H₂O) menggunakan larutan indikator NPP termodifikasi PVA untuk perhitungan *limit of detection* (LOD) berdasarkan hasil spektrofotometer UV-Vis.



Tabel 4.1. Pengolahan data spektrum absorbansi UV-Vis nanopartikel perak tanpa PVA, disimpan dalam temperatur ruangan (23°C)

Umur NPP (hari)	NPP disimpan dalam temperatur ruangan (23°C)		
	λ_{maks} (nm)	Lebar Pita (<i>bandwidth</i>) (nm)	Absorbansi (pada $\lambda=430$ nm) (a.u.)
1	413	112.3	3.683
2	424	114.7	3.764
6	424	119.3	4.684
7	428	121.5	4.56
8	428	125.9	4.281
9	430	126	4.448
24	437	145	4.442
28	441	151	4.404
34	434	151.3	4.061
42	438	147	4.479
50	438	150	4.506

Tabel 4.2. Pengolahan data spektrum absorbansi UV-Vis nanopartikel perak tanpa PVA, disimpan dalam temperatur dingin (10°C)

Umur NPP (hari)	NPP disimpan dalam temperatur dingin (10°C)		
	λ_{maks} (nm)	Lebar pita (<i>bandwidth</i>) (nm)	Absorbansi (pada $\lambda=430$ nm) (a.u.)
1	-	-	-
2	422	106.4	3.47
6	423	100.7	4.128
7	425	103.5	4.192
8	425	106.2	4.311
9	427	108.2	4.328
24	431	124.5	4.258
28	430	130.6	4.578
34	430	130.7	4.222
42	432	129.8	4.287
50	435	133.2	4.551

Tabel 4.3. Pengolahan data NPP termodifikasi PVA 1% (b/v), kemudian disimpan dalam temperatur ruang (23°C)

Umur NPP (hari)	NPP-PVA disimpan dalam temperatur ruang (23°C)		
	λ_{maks} (nm)	lebar pita (<i>bandwidth</i>) (nm)	Absorbansi (pada $\lambda=423$ nm) (a.u.)
1	-	-	-
2	422	105.2	3.658
4	423	110	4.332
5	423	102.14	4.53
6	422	103.87	4.227
7	423	99.29	4.101
22	423	114.54	4.536
29	423	127.5	4.122
47	425	119.26	4.372
50	423	119.7	4.597

Tabel 4.4. Pengolahan data NPP termodifikasi PVA 1% (b/v), kemudian disimpan dalam temperatur dingin (10°C)

Umur NPP (hari)	NPP-PVA disimpan dalam temperatur ruang (23°C)		
	λ_{maks} (nm)	Lebar pita (<i>bandwidth</i>) (nm)	Absorbansi (pada $\lambda=423$ nm) (a.u.)
1	-	-	-
2	-	-	-
4	423	94.97	4.054
5	423	94.47	4.062
6	423	95.6	4.127
7	423	103	4.324
22	424	101.6	4.265
29	423	107.3	4.144
47	425	104.6	4.27
50	424	105.94	4.523

Tabel 4.5. Hasil susut pengeringan sampel makroalga merah *Kappaphycus alvarezii*

Sampel	Bobot Basah (gram)	Bobot Kering (gram)	Susut Pengeringan (%)
Makroalga merah <i>K. alvarezii</i>	31,3	4,4	85,94

Tabel 4.6. Tabel rangkuman hasil uji indikator

Indikator	Batas sensitivitas larutan analit selama 15 menit (secara visual)
NPP	Zn ²⁺ 100 ppm, Hg ²⁺ 500 ppm, Cu ²⁺ 100 ppm
NPP-PVA	Zn ²⁺ 100 ppm, Hg ²⁺ 500 ppm, Cu ²⁺ 100 ppm
NPP-NaCl A	Hg ²⁺ 100 ppm dan Cu ²⁺ 1 ppm
NPP-NaCl B	Hg ²⁺ 500 ppm dan Cu ²⁺ 10 ppm
NPP-PVA-NaCl A	Hg ²⁺ 100 ppm dan Cu ²⁺ 1 ppm
NPP-PVA-NaCl B	Hg ²⁺ 500 ppm dan Cu ²⁺ 10 ppm

Keterangan:

- NPP-PVA adalah NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v)
- NPP-NaCl A adalah NPP dengan penambahan NaCl sesaat sebelum NPP digunakan dengan bantuan pengadukan selama 15 menit
- NPP-NaCl B adalah NPP dengan penambahan NaCl di akhir proses deteksi
- NPP-PVA-NaCl A adalah NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v), kemudian dengan ditambahkan NaCl sesaat sebelum NPP digunakan dengan bantuan pengadukan selama 15 menit
- NPP-PVA-NaCl B adalah NPP yang dimodifikasi dengan PVA 1% (b/v), dan penambahan NaCl dilakukan di akhir proses deteksi pada masing-masing vial

Tabel 4.7. Data serapan dalam pembuatan kurva kalibrasi hasil pengujian terhadap larutan analit Cu^{2+} (dari garam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) menggunakan larutan indikator NPP termodifikasi PVA setelah direaksikan selama 15 menit.

Konsentrasi Cu^{2+} (ppm)	Absorbansi (a.u.)
0,09983	3,958
0,8067	3,912
0,9983	3,893
9,983	3,437
29,949	2,414

Keterangan:
 $y=3,953-0,05143x$
 $r=0,9999$

Tabel 4.8 Perhitungan LOD dan LOQ larutan indikator NPP termodifikasi PVA dalam mendeteksi larutan analit Cu^{2+} (dari garam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Konsentrasi (x)	Absorbansi (y)	y_i	$(y-y_i)^2$
0,09983	3,958	3,948	$9,99 \times 10^{-5}$
0,8067	3,912	3,911	$1,24 \times 10^{-7}$
0,9983	3,893	3,9018	$7,73 \times 10^{-5}$
9,983	3,437	3,4397	$7,33 \times 10^{-6}$
29,949	2,414	2,4128	$1,33 \times 10^{-6}$

$$\Sigma (y-y_i)^2 = 1,85984 \times 10^{-4}$$

Keterangan:

$$S(y/x)^2 = \frac{\Sigma (y-y_i)^2}{n-2}$$

$$= \frac{1,85984 \times 10^{-4}}{3}$$

$$= 6,2 \times 10^{-5}$$

$$S(y/x) = \sqrt{6,2 \times 10^{-5}} = 7,87 \times 10^{-3}$$

$$\text{LOD} = \frac{3 \times S(y/x)}{b} = \frac{3 \times 7,87 \times 10^{-3}}{0,05143} = 0,459 \text{ ppm}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times S(y/x)}{b} = \frac{10 \times 7,87 \times 10^{-3}}{0,05143} = 1,53 \text{ ppm}$$



Lampiran 1. Cara memperoleh persamaan garis linier

Persamaan garis $y = a + bx$

Untuk memperoleh nilai a dan b digunakan kuadrat terkecil (*least square*)

$$a = \frac{(\sum yi)(\sum xi^2) - (\sum xi)(\sum yi)}{N(\sum xi^2) - (\sum xi)^2}$$

$$b = \frac{N(\sum xi.yi) - (\sum xi)(\sum yi)}{N(\sum xi^2) - (\sum xi)^2}$$

Linearitas ditentukan berdasarkan nilai koefisien korelasi (r)

$$r = \frac{N(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[(N\sum x^2) - (\sum x)^2][(N\sum y^2) - (\sum y)^2]}}$$

Lampiran 2. Cara perhitungan persentase susut pengeringan

$$\% \text{ susut pengeringan} = \frac{Bb - Bk}{Bb} \times 100\%$$

Keterangan:

Bb= Bobot basah sampel (gram)

Bk= Bobot kering sampel (gram)

Contoh:

Bobot basah sampel *K.alvarezii*= 31,3 gram

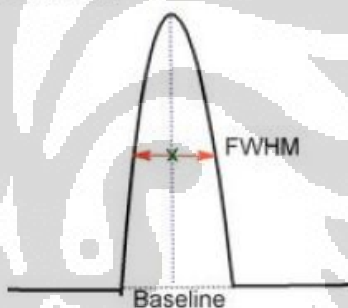
Bobot kering sampel *K.alvarezii*= 4,4 gram

maka

$$\% \text{ susut pengeringan} = \frac{(31,3 - 4,4) \text{ gram}}{31,3 \text{ gram}} \times 100\% = 85,94\%$$

Lampiran 3. Glossarium

- Aglomerasi** : suatu kelompok massa yang cenderung membentuk massa yang membulat.
- Agregasi** : molekul-molekul yang saling berikatan membentuk kelompok tertentu (agregat).
- Analit** : molekul atau senyawa tertentu yang ingin diketahui keberadaannya baik secara kualitatif atau kuantitatif.
- Bottom-up fabrication** : proses pembentukan yang terjadi mulai dari unit terkecil dari suatu material (atom) menjadi produk akhir yang dikehendaki.
- Fungsionalisasi** : penempelan kelompok molekul pada suatu permukaan sesuai dengan tujuannya.
- Spectral bandwidth** : (=Full width at half maximum) lebar dari tinggi setengah puncak kurva Gaussian.



Kolorimetri : metode yang digunakan untuk menentukan keberadaan suatu senyawa umumnya dalam larutan dari adanya perubahan warna larutan.

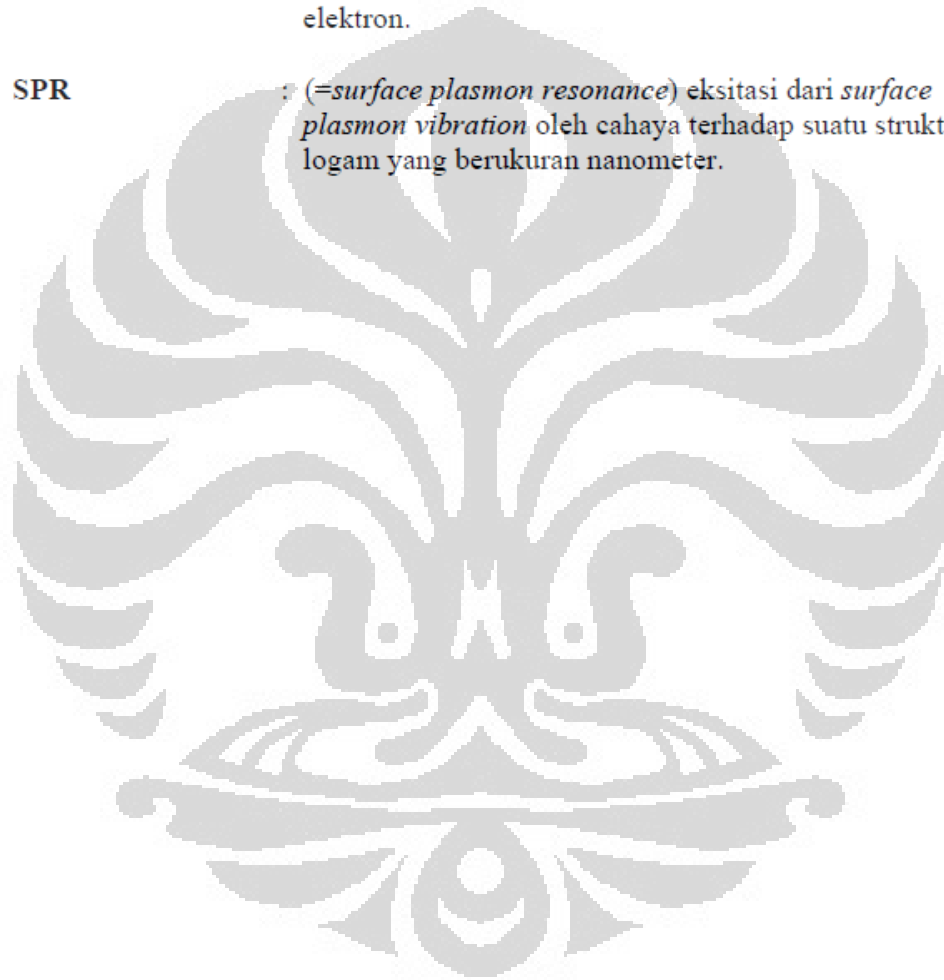
Ligan : ion atau molekul yang mampu membentuk ikatan kompleks (gugus fungsional) dengan atom logam, ligan dapat berupa polimer dan asam amino.

Logam berat : zat yang memiliki densitas molekul lebih dari 3 g/cm^3 .

Nanopartikel : materi yang berukuran $1\text{--}100 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), dapat berupa logam, oksida logam, semikonduktor, polimer, dan senyawa organik.

Nanosains : ilmu yang mempelajari sifat materi yang berukuran $1\text{--}100 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

- Nanoteknologi** : teknik untuk mendisain materi pada skala nano yang memungkinkan untuk memanfaatkan dan merekayasa struktur materi atom per atomnya maupun tingkat molekul karena ukurannya yang kecil.
- Polimer** : molekul besar yang tersusun dari molekul yang lebih kecil yang berulang, umumnya tersusun dari rantai atom karbon yang panjang.
- Reduksi** : berkurangnya jumlah ikatan karbon oksigen karena adanya penambahan hidrogen atau terjadinya penambahan elektron.
- SPR** : (= *surface plasmon resonance*) eksitasi dari *surface plasmon vibration* oleh cahaya terhadap suatu struktur logam yang berukuran nanometer.



Lampiran 4. Sertifikat analisis timbal (II) nitrat



Certificate of Analysis

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 23.05.2010

1.07398.1000 Lead(II) nitrate GR for analysis ACS, Reag. Ph Eur
Batch A0007098

	Spec. Values		Batch Values	
Assay (complexometric)	≥ 99.5	%	99.6	%
Insoluble substances	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Chloride (Cl)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
Ca (Calcium)	≤ 0.005	%	0.0003	%
Cu (Copper)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
Fe (Iron)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
K (Potassium)	≤ 0.005	%	< 0.0003	%
Na (Sodium)	≤ 0.02	%	0.0006	%

Test date (DD.MM.YYYY): 26.08.2008

Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.08.2013

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 5. Sertifikat analisis tembaga (II) sulfat pentahidrat



Certificate of Analysis

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 20.05.2010

1.02790.0250 Copper(II) sulfate pentahydrate GR for analysis
ACS,ISO,Reag. Ph Eur

Batch A0065490

	Spec. Values		Batch Values	
Assay (iodometric)	99.0 - 100.5	%	100.2	%
Insoluble matter	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Chloride (Cl)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
Total nitrogen (N)	≤ 0.001	%	≤ 0.001	%
Ca (Calcium)	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Fe (Iron)	≤ 0.005	%	< 0.002	%
K (Potassium)	≤ 0.001	%	≤ 0.001	%
Na (Sodium)	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Ni (Nickel)	< 0.005	%	< 0.0005	%
Pb (Lead)	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Zn (Zinc)	≤ 0.03	%	< 0.008	%

Test date (DD.MM.YYYY): 19.03.2009
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.03.2014

Universitas Indonesia

Lampiran 6. Spesifikasi tembaga (II) klorida



Specification

1.02733.0250 Copper(II) chloride dihydrate for analysis EMSURE®
ACS, Reag. Ph Eur

	Specification Values	
Assay (iodometric)	min 99.0	%
Insoluble matter	max 0.01	%
pH-value (5 %; water)	3.0 - 3.8	
Sulphate (SO ₄)	max 0.005	%
Nitrate (NO ₃)	max 0.015	%
Total nitrogen (N)	max 0.003	%
As (Arsenic)	max 0.0001	%
Ca (Calcium)	max 0.005	%
Fe (Iron)	max 0.003	%
K (Potassium)	max 0.01	%
Na (Sodium)	max 0.02	%
Ni (Nickel)	max 0.001	%
Pb (Lead)	max 0.004	%

Conforms ACS, Reag Ph Eur.

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 7. Spesifikasi Raksa (II) Klorida



Specification

1.04419.0050 Mercury(II) chloride for analysis EMSURE®
Reag. Ph Eur, ACS

	Spec. Values
Assay	
complexometric	≥ 99.5 %
complexometric; calculated on dried substance	99.5 - 100.5 %
Identity	passes test
Appearance of solution	passes test
Solution in Ether	passes test
Acidity or alkalinity	passes test
Mercury(I)-chloride	passes test
Fe (Iron)	≤ 0.002 %
Residue after reduction	≤ 0.02 %
Loss on drying (24 h im Vakuum)	≤ 1.0 %

Corresponds to Reag. Ph Eur, AC

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 8. Spesifikasi Polivinil Alkohol



Specification

1.41351.1000 Polyvinyl alcohol 8-88 suitable for use as excipient
EMPROVE® exp Ph Eur, USP, JPE

	Spec. Values
Identity	passes test
Appearance of solution	passes test
Water-insoluble matter	≤ 0.1 %
pH-value (4 %; water)	5.0 - 6.5
Viscosity (4 %; water)	6.8 - 9.2 mPa·s
As (Arsenic)	≤ 2 ppm
Heavy metals (as Pb)	≤ 10 ppm
Crotonaldehyde (HS-GC)	≤ 10 ppm
Acetic acid (alkalimetric)	≤ 0.5 %
Methanol (HS-GC)	≤ 1.0 %
Methyl acetate (HS-GC)	≤ 1.0 %
Other residual solvents (Ph Eur./USP/ICH)	excluded by production process
Ester value	130 - 150
Degree of hydrolysis	85 - 89 %
Acid value	≤ 3.0
Saponification value	132 - 152
Sulfated ash	≤ 1.0 %
Loss on drying (105 °C)	≤ 5.0 %
Endotoxins	< 0.03 IU/mg
Microbiological purity	
Total aerobic microbial count (TAMC)	≤ 1·10 ² CFU/g
Total yeast and mould count (TYMC)	≤ 1·10 ² CFU/g
Bile tolerant Gram negative Bacteria (absent in 1 g)	conforms
Escherichia coli (absent in 1 g)	conforms
Pseudomonas aeruginosa (absent in 1 g)	conforms
Staphylococcus aureus (absent in 1 g)	conforms
Candida albicans (absent in 1 g)	conforms
Salmonella ssp (absent in 10 g)	conforms

Residues of metal catalysts or metal reagents: acc. to EMEA/C HMP/SWP/4446/2000 are not likely to be present.

Corresponds to Ph Eur, USP, JPE

Dr. Tanja Wagner

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 9. Spesifikasi Seng (II) Klorida



Specification

1.08816.0250 Zinc chloride for analysis EMSURE®
ACS,ISO,Reag. Ph Eur

	Spec. Values	
Assay (complexometric, ZnCl ₂)	98.0 - 100.5	%
Identity	passes test	
Insoluble substances	≤ 0.005	%
pH-value (10 %; water)	4.6 - 5.5	
Nitrate (NO ₃)	≤ 0.003	%
Oxide chloride (as ZnO)	≤ 1.2	%
Sulphate (SO ₄)	≤ 0.002	%
Total nitrogen (N)	≤ 0.002	%
Aluminium, Calcium, Magnesium, Heavy metals, Iron	passes test	
Ca (Calcium)	≤ 0.001	%
Cd (Cadmium)	≤ 0.0005	%
Cu (Copper)	≤ 0.001	%
Fe (Iron)	≤ 0.0005	%
K (Potassium)	≤ 0.02	%
Mg (Magnesium)	≤ 0.01	%
Na (Sodium)	≤ 0.005	%
NH ₄ (Ammonium)	≤ 0.005	%
Pb (Lead)	≤ 0.001	%

Dr. Andreas Lang

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 10. Sertifikat analisis Mangan (II) Sulfat



Certificate of Analysis

EMD Chemicals Inc.
480 Democrat Road
08027 GIBBSTOWN
USA

<http://certificates.merck.de>

Customer no.: 179228

Date of print: 19.03.2009

1.05999.9028 Manganese(II) sulfate monohydrate spray dried
EMPROVE® Ph Eur, USP, FCC


Batch F1508799

	Spec. Values	Batch Values
Assay		
komplexometric, $MnSO_4 \cdot H_2O$	98.0 - 102.0 %	99.7 %
komplexometric, calc. on the ignited basis	99.0 - 101.0 %	100.2 %
Identity	passes test	passes test
Appearance of solution	passes test	passes test
Chloride (Cl)	≤ 0.005 %	≤ 0.005 %
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.002 %	≤ 0.002 %
As (Arsenic)	≤ 0.0003 %	≤ 0.0003 %
Ca (Calcium)	≤ 0.01 %	0.0003 %
Fe (Iron)	≤ 0.001 %	≤ 0.001 %
Pb (Lead)	≤ 0.0004 %	≤ 0.0004 %
Se (Selenic)	≤ 0.003 %	≤ 0.003 %
Zn (Zinc)	≤ 0.005 %	≤ 0.005 %
Substances not precipitated by ammonium sulfide	≤ 0.5 %	≤ 0.5 %
Residual solvents (Ph. Eur./USP/ICH)	excluded by manufacturing process	excluded by manufacturing process
Organic volatile impurities (according to USP)	conforms	conforms
Loss on ignition (500 °C)	10.5 - 12.0 %	11.1 %

EMD Chemicals Inc., 480 South Democratic Road, Gibbstown, NJ 08027, USA

Universitas Indonesia

Lampiran 11. Hasil determinasi tanaman bisbul (*Diospyros discolor*)



LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA
(Indonesian Institute of Sciences)
PUSAT PENELITIAN BIOLOGI
(Research Center for Biology)
 Jl. Raya Jakarta - Bogor Km. 46 Cibinong 16911, Indonesia P.O Box 25 Cibinong
 Telp. (021) 87907636 - 87907604 Fax. 87907612

Cibinong, 8 Maret 2012

Nomor : 347/IPH.1.02/If.8/III/2012
 Lampiran : -
 Perihal : Hasil identifikasi/determinasi Tumbuhan

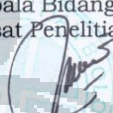
Kepada Yth.
 Bpk./Ibu/Sdr(i). M. Irfan Hasan
 Mhs. Univ. Indonesia
 Jakarta

Dengan hormat,

Bersama ini kami sampaikan hasil identifikasi/determinasi tumbuhan yang Saudara kirimkan ke "Herbarium Bogoriense", Bidang Botani Pusat Penelitian Biologi-LIPI Bogor, adalah sebagai berikut :

No.	No. Kol.	Jenis	Suku
1	Bisbul	<i>Diospyros discolor</i> Willd.	Ebenaceae

Demikian, semoga berguna bagi Saudara.

Kepala Bidang Botani
 Pusat Penelitian Biologi-LIPI,

 Dr. Joeni Setijoe Rahajoe
 NIP. 196706241993032004

D:\Ident 2012\M.Irfan Hasan.doc\IS-DG

Page 1 of 1

Lampiran 12. Hasil identifikasi makroalga merah (*Kappaphycus alvarezii*)



**PUSAT PENELITIAN OSEANOGRAFI
LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA**

Jl. Pasir Putih 1, Ancol Timur, P.O. Box. 4801/JKTF Jakarta 11048
Telepon : (021) 64713850, Fax. (021) 64711948 Cable LONAS
Homepage : <http://www.oseanografi.lipi.go.id> E-mail : p2o@oseanografi.lipi.go.id

**HASIL IDENTIFIKASI MAKROALGA
LAB. BIODIVERSITAS TUMBUHAN LAUT**

1.	Asal sampel	: Pulau Pari
2.	Identifikasi	: Makroalga
3.	No Identifikasi	: 029/LBTL/31052012
4.	Tanggal Identifikasi	: 31 Mei 2012
5.	Pemilik	: Muhammad Irfan Hasan Fakultas Farmasi - Universitas Indonesia
6.	Identifikasi	
	Filum/Divisio	: Rhodophyta
	Kelas/Class	: Rhodophyceae
	Bangsa/Order	: Gigartinales
	Suku/Family	: Solieriaceae
	Marga/Genus	: <i>Kappaphycus</i>
	Jenis/Species	: <i>Kappaphycus alvarezii</i> (DOTY) DOTY



Jakarta, 31 Mei 2012
Kepala Lab. Biodiversitas Tumbuhan Laut,
Subagja Widjaya
Subagja Widjaya
NIP: 1955121719781003

Lampiran 13. Hasil analisis *Particle Size Analyzer* (PSA) pada NPP umur 1 pekan