

SYNTHESIS OF Fe NANOPARTICLES USING BIOREDUCTOR OF PHYTOPLANKTON EXTRACT OF *Spirulina platensis*

Sintesis Nanopartikel Fe Menggunakan Bioreduktor Ekstrak Fitoplankton *Spirulina platensis*

Isti Nurillah^{1*}, Indah Raya², Maming³

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hasanuddin
Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia*

²*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Hasanuddin,
Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia*

³*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hasanuddin
Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia*

*Corresponding author, tel: +6285299472819, email: andisti.chemzt@gmail.com

Received: Dec 2015 Published: Jan 2016

ABSTRACT

This study aims to synthesize Fe nanoparticles by bioreduction using the phytoplankton extract of *S. platensis* that acts as a reducing agent. Synthesis process is done by adding extracts of *S. platensis* to a solution of 1 mM FeCl₃. The formed nanoparticles characterized by UV-Vis spectrophotometer, *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) and *Energy Disperse X-Ray Spectroscopy* (EDX/EDS), *X-Ray Diffraction* (XRD) and *X-Ray Fluorescence* (XRF). The results showed that the solution of Fe³⁺ ions can be reduced by phytoplankton extract of *S. platensis* Fe nanoparticles formed. The average size of the particles based on the Debye-Scherrer equation was 68.10 nm. While the morphology of Fe nanoparticles was spherical shape.

Keywords: *Synthesis, Fe nanoparticles, phytoplankton, Spirulina platensis.*

PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir, nanoteknologi telah membangkitkan perhatian yang besar bagi para ilmuwan di seluruh dunia dan saat ini merupakan bidang riset yang paling diminati (Zhang, *et al.*, 2011). Nanoteknologi adalah ilmu dan rekayasa dalam penciptaan material, struktur fungsional, maupun piranti dalam skala nanometer. Dibandingkan material berukuran besar (*bulk*), material dalam dimensi nanometer menunjukkan sifat kimia dan fisika yang lebih unggul karena memiliki sifat optik, termal, listrik, kimia, dan fisika yang unik (Panigrahi, *et al.*, 2004). Salah satu nanomaterial yang paling menarik dikembangkan saat ini adalah nanopartikel Fe.

Nanopartikel Fe atau yang biasa dikenal dengan *nano-scaled zero valensi iron* (nZVI), merupakan nanopartikel yang unggul dalam proses remediasi lingkungan. Dibandingkan dengan partikel *zero valensi iron* (ZVI) yang berukuran besar (*bulk*), nZVI mempunyai

reaktifitas yang lebih tinggi karena memiliki luas permukaan yang besar. Beberapa studi telah menunjukkan potensi nanopartikel Fe untuk remediasi lingkungan, diantaranya yang dilakukan oleh (Shahwan, *et al.*, 2011) yang menggunakan Fe NPs untuk mendegradasi polutan organik dan anorganik. Selain itu, (Wang, *et al.*, 2014) menggunakan Fe NPs yang disintesis untuk pengolahan air limbah eutrofik. Fe NPs digunakan untuk mendegradasi polutan organik terklorinasi (Smuleac, *et al.*, 2011), sedangkan (Weng, *et al.*, 2013, dan Huang, *et al.*, 2014) menggunakan Fe NPs dan berhasil mendegradasi polutan zat pewarna *malachite green* (MG).

Umumnya nanopartikel logam disintesis melalui beberapa metode fisika dan kimia. Namun metode sintesis nanopartikel secara fisika dan kimia harus menggunakan energi yang tinggi, menggunakan beberapa bahan kimia yang mahal dan dianggap berbahaya. Oleh karena itu, para peneliti di bidang sintesis nanopartikel telah beralih ke metode *green synthesis* (sintesis hijau)

dengan menggunakan ekstrak tumbuhan (Ahmad, *et al.*, 2003). Pendekatan sintesis hijau memberikan perkembangan yang jauh lebih baik karena dilakukan pada tekanan dan suhu kamar, ekonomis, serta bebas dari penggunaan bahan kimia beracun (Rajeshkumar, *et al.*, 2012). Ekstrak tumbuhan, jamur, ragi, bakteri, virus, dan alga yang berpotensi sebagai media sintesis nanopartikel (Seabra, *et al.*, 2013).

Alga disebut pabrik bionano karena alga dapat menyintesis nanopartikel dengan stabilitas tinggi dan mudah ditangani (Song dan Kim, 2009). Ekstrak uniseluler mikro alga *Chlorella vulgaris* digunakan untuk menyintesis nanoplate perak. Diperkirakan bahwa protein dalam ekstrak memberikan fungsi ganda untuk mereduksi dan mengendalikan bentuk dalam proses sintesis nanopartikel perak, dimana gugus karboksil dalam aspartat dan atau residu glutamin dan gugus hidroksil dalam residu tirosin dari protein diperkirakan menjadi agen yang bertanggung jawab dalam mereduksi ion perak (Xie, *et al.*, 2007 dalam Kiran, *et al.*, 2011).

Mikro alga atau fitoplankton spesies *Spirulina platensis* merupakan fitoplankton yang memiliki kandungan senyawa bioaktif polisakarida, protein, pigmen bioaktif klorofil-a, karotenoid (xantofil dan β -karoten), dan fikosianin. *Spirulina platensis* menunjukkan potensi sebagai sumber protein yang tinggi mencapai 72% dengan kandungan asam amino yang seimbang (Finocchio, *et al.*, 2010). Menurut beberapa penelitian, telah mengungkapkan bahwa molekul bioaktif yang kemungkinan besar berperan sebagai agen pereduksi dan pengstabil dalam proses biosintesis nanopartikel yaitu protein, polisakarida, tanin, flavonoid, terpenoid (Mittal, *et al.*, 2013), senyawa dengan gugus fungsi hidroksil, karboksil, dan amina (Mahdavi, *et al.*, 2013).

Beberapa penelitian sintesis nanopartikel logam yang menggunakan ekstrak fitoplankton *S. platensis* yaitu sintesis nanopartikel perak (Sharma, *et al.*, 2015; Verma, *et al.*, 2014; Tsibakhashvili, *et al.*, 2011; dan Mahdieh, *et al.*, 2012), dan nanopartikel emas (Govindaraju, *et al.*, 2008). Oleh karena sintesis nanopartikel Fe menggunakan ekstrak fitoplankton *S. platensis* belum pernah dilaporkan sebelumnya, dan melihat potensi kandungan bioaktif dari *Spirulina platensis* di atas yang diharapkan dapat

dijadikan sebagai agen pereduksi dan agen *capping* dalam proses sintesis nanopartikel, maka perlu dilakukan sintesis nanopartikel Fe menggunakan ekstrak *Spirulina platensis* dalam langkah yang sederhana, dengan penggunaan bahan kimia yang tidak beracun (non toksik), murah, cepat, dan ramah lingkungan.

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis nanopartikel Fe melalui proses bioreduksi Fe^{3+} menggunakan ekstrak fitoplankton *Spirulina platensis*, mengkarakterisasi nanopartikel Fe yang terbentuk serta mengetahui biomolekul yang berperan sebagai agen pereduksi dalam sintesis nanopartikel Fe.

METODOLOGI

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah biakan fitoplankton *Spirulina platensis*, air laut steril, akuabides, medium kultur (Conway), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck), kertas saring Whatman No. 42, kertas label, tisu dan aluminium foil.

Prosedur Penelitian

1. Pembuatan ekstrak fitoplankton *Spirulina platensis*

Ekstrak fitoplankton *S. platensis* dibuat dengan cara dididihkan selama 10-15 menit pada suhu 90 °C kemudian disentrifus untuk dipisahkan endapannya. Filtrat ekstrak fitoplankton *Spirulina platensis* dapat digunakan langsung atau disimpan di lemari pendingin ketika tidak dipakai.

2. Sintesis Nanopartikel Fe

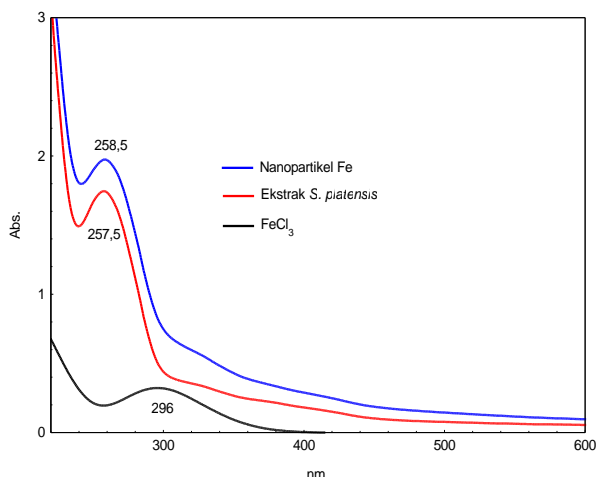
Sintesis nanopartikel Fe dilakukan dengan cara mencampur larutan $FeCl_3$ 1 mM dengan ekstrak *Spirulina platensis* dalam gelas kimia, dengan perbandingan larutan logam dan ekstrak fitoplankton 1:4, (v/v). Reaksi dilakukan pada suhu ruangan (27 °C) sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 menit dan diukur pH larutan. Pembentukan nanopartikel Fe diindikasikan dengan berubahnya warna larutan dari hijau muda menjadi kuning kecoklatan, dan diukur kembali pH larutan nanopartikel besi yang telah terbentuk.

3. Karakterisasi Nanopartikel Fe

Koloid nanopartikel besi dikarakterisasi dengan cara mengukur panjang gelombang maksimum (adsorpsi maksimum) dengan menggunakan spektroskopi UV-Visible pada daerah panjang gelombang 300-700 nm. Sampel padatan nanopartikel Fe diambil untuk dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk melihat kemurnian dan mengkonfirmasi struktur kristal dari nanopartikel besi yang dihasilkan. Analisis pola XRD didapatkan dengan menggunakan difraktometer sinar-X model MiniFlex2, dengan Cu/30kv/15mA dan λ radiasi (panjang gelombang $\lambda = 0,1542$ nm). Jarak scan yang dilakukan dari 5000 – 70000 deg, dengan kecepatan 2000 deg/menit. Karakterisasi menggunakan *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) dilakukan untuk mengidentifikasi potensi biomolekul pada ekstrak fitoplankton *Spirulina platensis* yang bertanggung jawab dalam mereduksi dan menstabilkan nanopartikel besi yang terbentuk.

HASIL DAN PEMBAHASAN

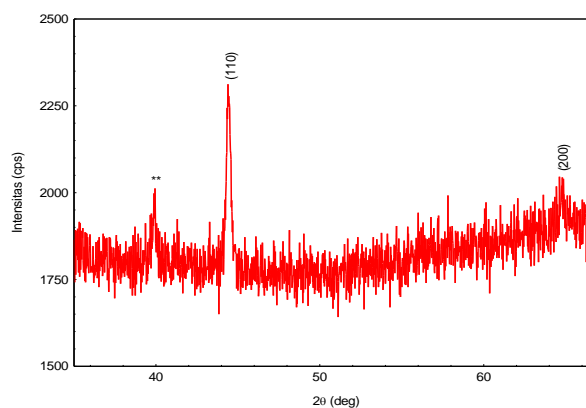
Telah dilakukan penelitian sintesis nanopartikel Fe yang ramah lingkungan dan murah dengan menggunakan ekstrak fitoplankton *S. platensis*. Ekstrak fitoplankton *S. platensis* dicampur dengan larutan FeCl_3 dan ion Fe^{3+} tereduksi menjadi Fe^0 yang diamati dengan mengukur spektrum UV-Vis dari media reaksi.



Gambar 1. Perbandingan spektrum UV-Vis nanopartikel Fe, ekstrak fitoplankton *S. platensis* dan larutan FeCl_3

Gambar 1 menunjukkan bahwa spektrum ekstrak fitoplankton *S. platensis* terjadi pada serapan panjang gelombang 257,5 nm. Setelah ekstrak direaksikan dengan ion Fe^{3+} , pembentukan nanopartikel Fe diamati terjadi pada penyerapan panjang gelombang sebesar 258,5 nm dengan nilai absorbansi yang lebih tinggi setelah 24 jam pencampuran. Perubahan warna dari hijau muda menjadi kuning kecoklatan kemungkinan disebabkan karena adanya eksitasi elektron akibat penyerapan energi foton. Hasil spektrum UV-Vis yang sama juga dijumpai dalam sintesis nanopartikel Fe yang dilakukan oleh Huang, *et al.* (2014) yang menggunakan bioreduktor ekstrak daun teh oolong dan oleh Kumar, *et al.*, (2014) yang menggunakan bioreduktor ekstrak buah *Passiflora tripartita*.

Ukuran rata-rata partikel nanopartikel Fe dapat dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer : $D = k \lambda / \beta \cos \theta$, dimana D adalah ketebalan nanokristal, k adalah konstanta (0,9), λ adalah panjang gelombang sinar-X



Gambar 2. Difraktogram XRD nanopartikel Fe

Ukuran rata-rata partikel nanopartikel Fe dapat dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer : $D = k \lambda / \beta \cos \theta$, dimana D adalah ketebalan nanokristal, k adalah konstanta (0,9), λ adalah panjang gelombang sinar-X (0,15406 nm) dan β merupakan lebar keseluruhan dari setengah maksimal refleksi (110) pada sudut Bragg 2θ . Pola XRD (Gambar 2) menunjukkan puncak yang kuat pada spektrum dengan jarak nilai 2θ dari 25 sampai 70. Diameter kisi kristal dari nanopartikel Fe adalah 68,10 nm yang diperoleh dari puncak FWHM sesuai dengan bidang (110).

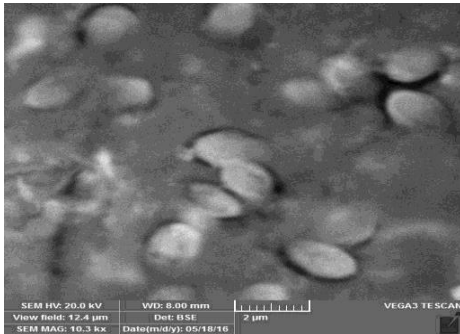
Data Fe standar diperoleh dari *database software PDXL 2* dan *database JCPDS* (Dey, *et al.*, 2012). Tabel 1 menunjukkan telah terbentuk

Fe NPs. Hal ini ditunjukkan dengan nilai 2θ yaitu $44,38^\circ$ dengan nilai d (A°) sebesar 2,039 yang hampir mendekati nilai Fe standar. Data tersebut menunjukkan indeks Miller (110). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Dey, *et al.* (2012) yang mendapatkan pola difraksi Fe NPs dengan indeks Miller (110) dan (200).

Tabel 1. Perbandingan data XRD FeNPs dan Fe NPs standar

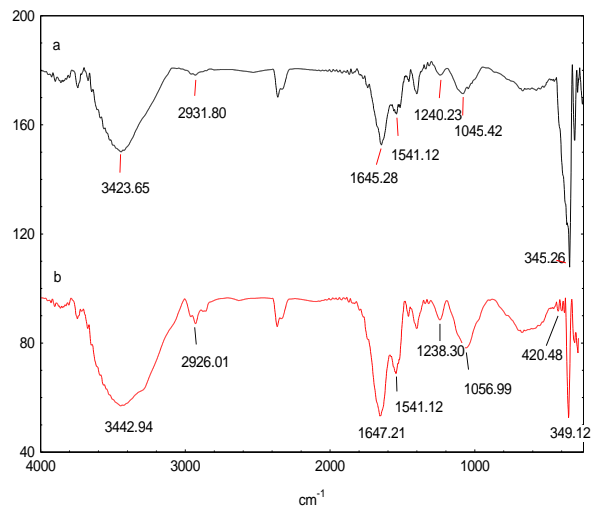
No.	Nanopartikel Fe	2θ ($^\circ$)	d (A°)	Sumbu $a = b = c$	Axes $\alpha = \beta = \gamma$
1	Fe NPs standar	44,36	2,041	2,87	90°
2	Fe NPs	44,38	2,039	2,88	90°

Berdasarkan *scanning electron micrograph*, morfologi FeNPs diamati dan kira-kira berbentuk bola (Gambar 3). Analisis dengan *energy dispersive spectroscopy* (EDX/EDS) dari FeNPs, dipastikan adanya sinyal unsur logam (Gambar 4). Spektrum EDS menunjukkan adanya puncak unsur Fe dengan persentase Fe sebesar 2,61%.



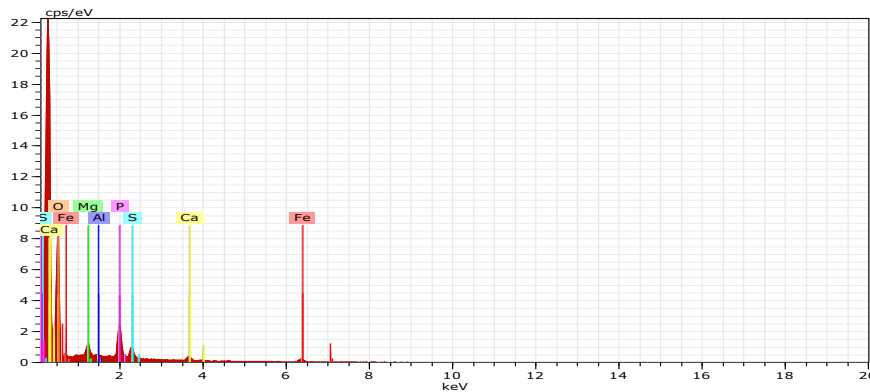
Gambar 3. Hasil analisis SEM Fe NPs

Hal ini menegaskan unsur Fe terdapat pada permukaan Fe NPs. Namun, Fe NPs mungkin tersebar dan ditutup (dilapisi) oleh komponen ekstrak *S. platensis*, mengindikasikan bahwa beberapa bagian dari Fe NPs tidak terdeteksi oleh EDS (Huang *et al.*, 2014). Selain itu, analisis FTIR diidentifikasi adanya keberadaan agen *capping* dari ekstrak *S. platensis*. Hasil FTIR ekstrak *S. platensis* sebelum sintesis FeNPs pada Gambar 5a diidentifikasi bilangan gelombang $3423,65 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus O-H regangan. Kurva 5a menunjukkan spektrum FTIR dari ekstrak *S. platensis* yang mengindikasikan adanya protein.



Gambar 5. Hasil spektrum FTIR ekstrak fitoplankton *S. platensis* (a) dan Nanopartikel Fe (b).

Pada spektrum FTIR nanopartikel Fe Gambar 5b, terdapat vibrasi pada $2926,01 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus fungsi C-H regangan



Gambar 4. Hasil analisis sampel menggunakan SEM EDS

alifatik, vibrasi 1647,21 cm^{-1} , 1541,12 cm^{-1} dan 1238,30 cm^{-1} secara berturut-turut menunjukkan adanya ikatan amida I (tumpang tindih C=O regangan dan CN regangan), amida II (tumpang tindih NH *bending* dan CN regangan), dan amida III (tumpang tindih C-O-C *bending* dan OH *bending*), yang merupakan gugus fungsi dari biomolekul protein (Govindaraju *et al*, 2008, dan Finocchio, *et al*, 2010). Hal ini mengindikasikan bahwa molekul protein yang berasal dari ekstrak fitoplankton *S. platensis* bertindak sebagai agen *capping* dalam pembentukan nanopartikel Fe.

Pada spektrum FTIR nanopartikel Fe 5b terdapat sinyal dari serapan 420,48 cm^{-1} mengindikasikan adanya ikatan Fe-O regangan yang membuktikan telah terjadi pembentukan nanopartikel Fe. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Wang, *et al.*, (2014). Adanya gugus fungsi O-H dan C=O mengindikasikan bahwa gugus fungsi dari biomolekul ekstrak *S. platensis* dapat mereduksi ion Fe^{3+} menjadi Fe^0 .

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa ekstrak fitoplankton *Spirulina platensis* dapat digunakan untuk sintesis nanopartikel Fe. Biomolekul yang berperan dalam mereduksi ion Fe^{3+} menjadi Fe^0 adalah protein. Fe NPs menunjukkan serapan panjang gelombang maksimum dari Fe NPs pada 258,5 nm. Ukuran rata-rata partikel yang disintesis adalah 68,10 nm dengan indeks Miller (110) dan (200).

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, A., Senapati, S., Islam Khan, M., Kumar, R., Sastry, M., 2003, Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, *Thermomonospora sp.* Langmuir, 19: 3550 – 3553.

Dey, R., Mukherjee, N., Ahammed, S., dan Ranu, B., C., 2012, Highly selective reduction of nitroarenes by iron(0) nanoparticles in water, *The Royal Society of Chemistry*, 1-38.

Finocchio, E., Lodi, A., Solisio, C., dan Converti, A., 2010, Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process,

Chemical Engineering Journal, 156: 264–269.

Govindaraju, K., Basha, K., Kumar, G., dan Singaravelu, G., 2008, Silver, gold and bimetallic nanoparticles production using single-cell protein (*Spirulina platensis*) Geitler. *Journal Of Materials Science*.

Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M., dan Naidu, R., 2014, Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117: 801–804.

Kiran, G. S., Selvin, J., Manilal, A., dan Sujith, S., 2011, Review Article: Biosurfactants as green stabilizers for the biological synthesis of nanoparticles, *Critical Reviews in Biotechnology*, 31 (4): 354 – 364.

Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., dan Debut, A., Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication, 2014, *Journal of Saudi Chemical Society*, 1-6.

Mahdavi, M., Namvar, F., Ahmad, M. B. dan Mohamad, R., 2013, Article: Green Biosynthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanoparticles Using Seaweed (*Sargassum muticum*) Aqueous Extract, *Molecules*, 18: 5954 – 5964.

Mahdieh, M., Zolanvari, A., Azimee, A. S., dan Mahdieh, M., 2012, Green biosynthesis of silver nanoparticles by *Spirulina platensis*, *Scientia Iranica F*, 19: 926 – 929.

Mittal, A. K., Chisti, Y. dan Banerjee, U. C., 2013, Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Plant Extract, *Biotechnol. Adv.*, 31: 346 – 356.

Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S. K., Nath, S., dan Pal, T., 2004, General method of synthesis for metal nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 411-414.

Rajeshkumar, S., Kannan, C., Annadurai, G., 2012, Green synthesis of silver nanoparticles using marine brown algae *Turbinaria conoides* and its antibacterial activity, *Int. J. Pharm. Bio. Sci.*, 3(4): 502 – 510.

Seabra, A. B., Haddad, P., dan Duran, N., 2013, Biogenic synthesis of nanostructured iron compounds: applications and perspective, *IET Nanobiotechnol*, 7: 90 - 99.

- Shahwan, T., Sirriah, S, A., Nairat, M., Boyaci, E., Eroglu, A, E., Scott, T, B., dan Hallam, K, R., 2011, Green Synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, *Chemical Engineering Journal*, 172: 258 – 266.
- Smuleac, V., Varma, R., Sikdar, S., dan Bhattacharyya, D., 2011, Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics, *Journal of Membrane Science*, 379: 131– 137.
- Song, J. Y. dan Kim, B.S., 2009, Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 32: 79 – 84.
- Tsibakhashvili, N, Y., Kirkesali, E, I., Pataraya, D, T., Gurielidze, M, A., Kalabegishvili, T, L., Gvarjaladze, D, N., Tsertsvadze, G, I., Frontasyeva, M, V., Zinicovscaia, I, I., Wakstein, M, S., Khakhanov, S, N., Shvindina, N, V., dan Shklover, V, Y., 2011, Microbial synthesis of silver nanoparticles by *Streptomyces glaucus* and *Spirulina platensis*, *Nanomaterials*, 2: 306 – 310.
- Verma, S., Kumari, B., dan Shrivastava, J, N., 2014, Green synthesis of silver nanoparticles using single cell protein of *Spirulina platensis*, *Int. J. Pharm. Bio. Sci.*, 5 (2): 458 – 464.
- Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., dan Naidu, R., 2014, Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater, *Science of the Total Environment*, 466–467: 210–213
- Weng, X., Huang, L., Chen, Z., Megharaj, M., dan Naidu, R., 2013, Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite, *Industrial Crops and Products*, 51: 342– 347.
- Zhang, X., Yan, S., Tyagi, R. D., dan Surampalli, R. Y., 2011, Synthesis of Nanoparticles by Microorganisms and Their Application in Enhancing Microbiological Reaction Rates, *Chemosphere*, 82: 489 – 494.