

**EFFECT OF AgNO<sub>3</sub> CONCENTRATION AND SYNTHESIS TEMPERATURE ON SURFACE PLASMON RESONANCE (SPR) OF SILVER NANOPARTICLES**

**Pengaruh Konsentrasi AgNO<sub>3</sub> dan Suhu Sintesis terhadap *Surface Plasmon Resonance* (SPR) Nanopartikel Perak**

**Irwan R<sup>\*</sup>, Muhammad Zakir, Prastawa Budi**

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

*\*Corresponding author, +6281343821348, email: irwan07kimia@gmail.com*

Received: June 2016 Published: July 2016

**ABSTRACT**

The research aims to synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) via bio-reduction method using mangosteen skin extract. The growth of AgNPs was characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Based on Surface Plasmon resonance (SPR) data, observation suggested that an increase of initial AgNO<sub>3</sub> concentration along with temperature, had affected its surface Plasmon resonance trend. SPR absorption indicates that the concentration of AgNO<sub>3</sub> and the synthesis temperature was instrumental in the formation of silver nanoparticles.

**Keywords:** *Silver nanoparticles, surface plasmon resonance, mangosteen*

**PENDAHULUAN**

Nanopartikel perak (AgNPs) merupakan material koloid yang saat ini berkembang sangat pesat. Material AgNPs merupakan material dengan skala 1-100 nm yang memiliki sifat optik yang berbeda dari material bulknya. Material AgNPs telah banyak diaplikasikan dalam bidang kesehatan, katalis, biosensor dan lain sebagainya.

Pembentukan AgNPs dapat dilakukan dengan berbagai metode sintesis seperti metode sonolisis, elektrokimia, metode radiolisis, metode reduksi dan metode bioreduksi. Metode bioreduksi dengan menggunakan bahan alam saat ini menjadi branch dalam riset nanoteknologi. Produk alam seperti ekstrak tanaman, sel bakteri, jamur, dan fungi dapat digunakan untuk mereduksi logam Ag<sup>+</sup> (AgNO<sub>3</sub>) menjadi Ag<sup>0</sup>. Metode bioreduksi mengindikasikan metode yang relatif cepat, menggunakan sedikit pelarut, dan murah sehingga secara umum dapat dikatakan bahwa metode bioreduksi merupakan metode ramah lingkungan.

Karakterisasi nanopartikel dapat dilakukan dengan berbagai metode seperti pengukuran serapan *ultraviolet-visible* (UV-Vis), analisis *scanning electron microscopy* (SEM), analisis *transmission electron microscopy* (TEM),

*selected-area electro diffraction* (SAED) dan *X-ray diffraction* (XRD). Namun, pengamatan terhadap spektrum UV-Vis berupa pita serapan *surface Plasmon resonance* (SPR) merupakan indikasi terbentuknya nanopartikel (Mittal, *et al.* 2013)

*Surface Plasmon resonance* (SPR) merupakan kumpulan oskilasi terhadap konduksi elektron. *Surface* adalah polarisasi muatan permukaan yang dihasilkan dari kumpulan oskilasi elektron, dan *Plasmon* analog untuk kumpulan oskilasi elektron dengan gas plasma. Ketika suatu material berinteraksi dengan cahaya (gelombang elektromagnetik) maka akan tercipta oskilasi pada permukaan material. Muatan yang beroskilasi dapat ditingkatkan pada permukaan material yang disebut dengan *local surface Plasmon resonance* (LSPR). Beberapa penelitian memperlihatkan pengamatan terhadap serapan SPR AgNPs. Pengamatan SPR sebagai indikasi terjadinya nanopartikel perak terjadi pada panjang gelombang 430 nm (Yosefzadi, *et al.*, 2014), 421 nm (Vijayan, *et al.*, 2014), 421-431 nm (Zakir, *et al.*, 2014), 420 nm (Mittal, *et al.*, 2013).

Konsentrasi dan suhu sintesis merupakan faktor penting dalam proses sintesis AgNPs. Huang, *et al.* (2011) melaporkan bahwa adanya

perbedaan konsentrasi  $\text{AgNO}_3$  dan suhu sintesis berpengaruh terhadap pertumbuhan dan sebaran nanopartikel perak. Dalam penelitian ini, sintesis nanopartikel perak secara sederhana dan ramah lingkungan menggunakan ekstrak kulit buah manggis telah dilakukan. Pola pita serapan UV-Vis (SPR) serta sebaran AgNPs dalam koloid terhadap perbedaan konsentrasi awal  $\text{AgNO}_3$  dan suhu sintesis menggambarkan bahwa suhu dan konsentrasi sangat berperan penting dalam pertumbuhan nanopartikel.

## METODOLOGI

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Perak nitrat ( $\text{AgNO}_3$ , 99.8%, Merck) dan serbuk ekstrak kulit buah manggis (masten), akuabides,

### Alat

Alat yang diperlukan dalam penelitian ini yaitu alat-alat gelas yang umum dalam laboratorium, oven (Gen Lab), neraca analitik (OHAUS), spektrofotometer UV-Vis (UV-2600), *centrifuge* mx-305, *centrifuge* model 800, *multi-stirrer* 15, *hot plate-stirrer* (IKA RH BASIC 1), *magnetic bar*, pH meter, *blender* (Kirin), botol semprot, dan sendok tanduk.

### Prosedur Kerja

Sebanyak 1.5 g serbuk kering ekstrak kulit buah manggis dimasukkan ke dalam 100 mL akuabides, selanjutnya didispersi dengan blender (kirin) selama 9 menit. Kemudian sampel disentrifuse pada 5000 rpm selama 9 menit. Larutan supernatan dikumpulkan dan disimpan pada suhu 6 °C.

Untuk mereduksi  $\text{Ag}^+$  menjadi  $\text{Ag}^0$ , sebanyak 1 mL ekstrak kulit buah manggis 0.015 g/mL dicampurkan ke dalam 4 mL larutan  $\text{AgNO}_3$  1 mM dan diaduk dengan pengadukan magnetik selama 30 menit pada suhu 30 °C. Larutan  $\text{AgNO}_3$  konsentrasi 3 mM dan 5 mM serta suhu sintesis 60 dan 90 °C masing-masing digunakan dalam sintesis AgNPs.

Reduksi  $\text{Ag}^+$  atau pertumbuhan AgNPs diamati setiap selang waktu tertentu menggunakan spektrofotometer UV-2600 pada resolusi 0.5 nm. Sampel AgNPs diamati pada waktu ke 0; 2; 4; 6; 18; 24; 48; 50 dan 54 jam.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis AgNPs

Pertumbuhan Nanopartikel perak (AgNPs) dapat dengan mudah diamati menggunakan serapan UV-Vis. Analisis kualitatif terhadap pertumbuhan AgNPs dapat ditentukan berdasarkan karakteristik spesifik surface Plasmon resonance (SPR) nanopartikel. SPR merupakan kumpulan oskilasi terhadap konduksi elektron yang terjadi pada permukaan material. Adanya medan elektromagnetik yang dihasilkan oleh gelombang elektromagnetik menyebabkan eksitasi kumpulan oskilasi elektron pada nanopartikel logam, yang disebut dengan localized surface Plasmon resonance (Willets, *et al.* 2007). Pita serapan SPR AgNPs terjadi pada panjang gelombang ( $\lambda$ ) 400-450 nm (Yosefzadi, dkk. 2014; Vijayan, dkk. 2014). Adanya perubahan warna dari kuning menjadi kuning kecoklatan mengindikasikan terbentuknya nanopartikel perak sebagai hasil dari fenomena SPR.

Perbedaan konsentrasi awal  $\text{AgNO}_3$  dan suhu sintesis dilakukan untuk mengetahui pola pertumbuhan AgNPs dalam koloid. Secara umum, spektroskopi UV-Vis digunakan untuk menentukan pita serapan SPR. Gambar 1 (a-c) menunjukkan spektra serapan UV-Vis koloid AgNPs dalam rentang  $\lambda = 350 - 550$  nm sebagai fungsi terhadap waktu.

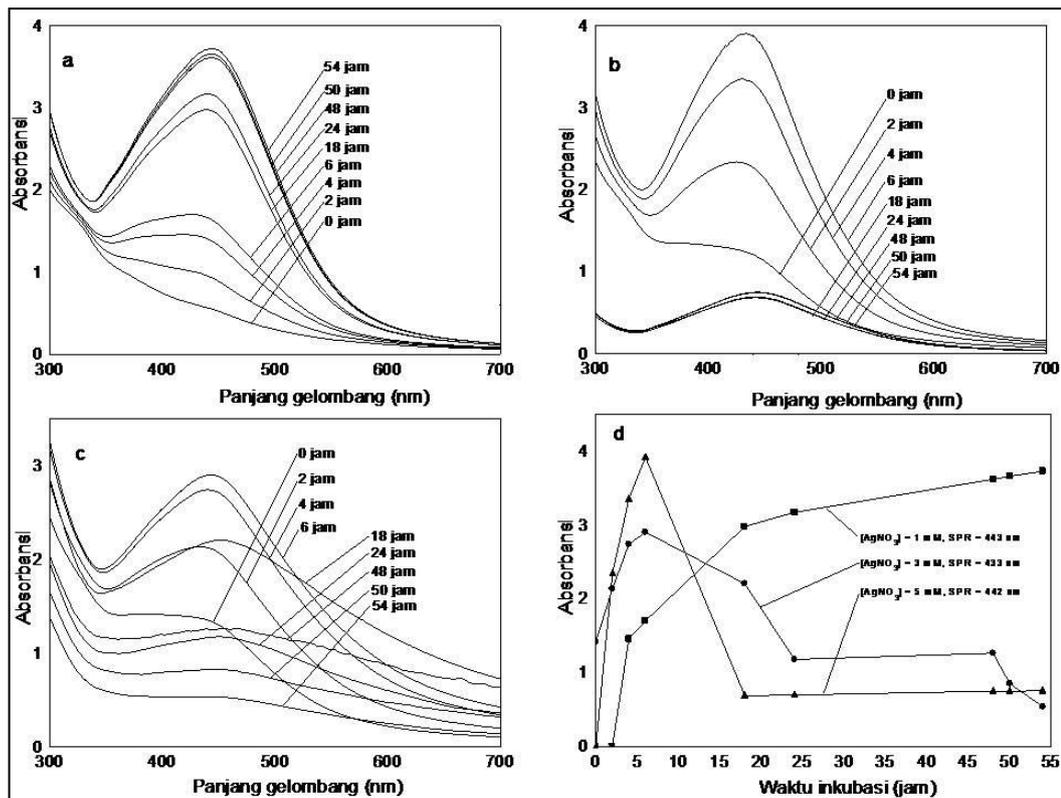
Puncak SPR yang khas pada daerah  $\lambda$  sekitar 443 nm sesuai untuk karakteristik SPR AgNPs (Zakir, *et al.* 2014). Hal ini mengindikasikan adanya pertumbuhan AgNPs. Posisi puncak SPR AgNPs berada pada panjang gelombang 443.5, 433.5; dan 442.5 nm untuk masing-masing konsentrasi awal  $\text{AgNO}_3$  1, 3, dan 5 mM. Dalam analisis serapan SPR, frekuensi dan lebar pita serapan SPR bergantung pada bentuk dan ukuran partikel logam dan juga konstanta dielektrik dan medium sekitar partikel logam (Wiley, *et al.* 2006). Meningkatnya intensitas serapan SPR dapat dihubungkan dengan peningkatan jumlah partikel dalam medium reaksi (Umadevi, *et al.* 2013). Pada Gambar 1, Pita serapan SPR dengan intensitas serapan yang lebih tinggi pada konsentrasi awal  $\text{AgNO}_3$  3 dan 5 mM setelah waktu inkubasi 6 jam (Gambar 1 (b-c)) menggambarkan pertumbuhan AgNPs yang relatif lebih cepat dibanding AgNPs yang disintesis dengan  $\text{AgNO}_3$  1 mM (Gambar 1a). Namun, pita serapan SPR

dengan intensitas yang cukup tinggi terjadi pada AgNPs yang disintesis dengan AgNO<sub>3</sub> 1 mM setelah waktu ke-54 jam (Gambar 1a). Hal ini mengindikasikan adanya pertumbuhan AgNPs yang relatif lebih banyak jika dibandingkan dengan AgNPs hasil sintesis dengan AgNO<sub>3</sub> konsentrasi 3 dan 5 mM setelah waktu ke-54 jam.

Stabilitas nanopartikel dapat diketahui dari pita serapan SPR (Huang, *et al.* 2011). Untuk memonitor kestabilan koloid perak, spektra

AgNO<sub>3</sub> 1 mM. Peningkatan intensitas serapan SPR sampai waktu ke-54 jam (Gambar 1d) menggambarkan kestabilan nanopartikel perak. Kestabilan ini dapat dilihat dari perubahan warna koloid dari kuning muda menjadi kuning kecoklatan yang konsisten selama waktu inkubasi tanpa adanya endapan akibat penggumpalan material.

Puncak SPR yang khas pada daerah  $\lambda$  sekitar 443 nm sesuai untuk karakteristik SPR AgNPs (Zakir, *et al.* 2014). Hal ini



Gambar 1 Spektra serapan UV-Vis AgNPs selama waktu reaksi dengan mereduksi masing-masing (a) 1, (b) 3, dan (c) 5 mM larutan AgNO<sub>3</sub> menggunakan ekstrak kulit buah manggis 0.015 g/mL. (d) perubahan intensitas serapan SPR selama waktu reaksi.

serapan koloid diukur berdasarkan perbedaan waktu inkubasi. Adanya penurunan intensitas serapan SPR setelah waktu ke-18 jam (Gambar 1d) untuk masing-masing AgNPs dengan konsentrasi awal AgNO<sub>3</sub> 3 mM pada pengenceran dengan rasio 1:9 (AgNPs : akuabides) dan 5 mM memberikan indikasi ketidakstabilan nanopartikel perak.

Ketidakstabilan AgNPs terlihat pada warna koloid yang berubah dari kuning muda menjadi hijau lumut disertai dengan munculnya endapan di dasar wadah penyimpanan. Hal ini berbeda untuk AgNPs yang disintesis menggunakan

mengindikasikan adanya pertumbuhan AgNPs. Posisi puncak SPR AgNPs berada pada panjang gelombang 443.5, 433.5; dan 442.5 nm untuk masing-masing konsentrasi awal AgNO<sub>3</sub> 1, 3, dan 5 mM. Dalam analisis serapan SPR, frekuensi dan lebar pita serapan SPR bergantung pada bentuk dan ukuran partikel logam dan juga konstanta dielektrik dan medium sekitar partikel logam (Wiley, *et al.* 2006).

Meningkatnya intensitas serapan SPR dapat dihubungkan dengan peningkatan jumlah partikel dalam medium reaksi (Umadevi, *et al.* 2013). Pada Gambar 1, Pita serapan SPR dengan

intesitas serapan yang lebih tinggi pada konsentrasi awal AgNO<sub>3</sub> 3 dan 5 mM setelah waktu inkubasi 6 jam (Gambar 1 (b-c)) menggambarkan pertumbuhan AgNPs yang relatif lebih cepat dibanding AgNPs yang disintesis dengan AgNO<sub>3</sub> 1 mM (Gambar 1a). Namun, pita serapan SPR dengan intensitas yang cukup tinggi terjadi pada AgNPs yang disintesis dengan AgNO<sub>3</sub> 1 mM setelah waktu ke-54 jam (Gambar 1a). Hal ini mengindikasikan adanya pertumbuhan AgNPs yang relatif lebih banyak jika dibandingkan dengan AgNPs hasil sintesis dengan AgNO<sub>3</sub> konsentrasi 3 dan 5 mM setelah waktu ke-54 jam.

Stabilitas nanopartikel dapat diketahui dari pita serapan SPR (Huang, *et al.* 2011). Untuk memonitor kestabilan koloid perak, spektra serapan koloid diukur berdasarkan perbedaan waktu inkubasi. Adanya penurunan intensitas serapan SPR setelah waktu ke-18 jam (Gambar 1d) untuk masing-masing AgNPs dengan konsentrasi awal AgNO<sub>3</sub> 3 mM pada pengenceran dengan rasio 1:9 (AgNPs : akuabides) dan 5 mM memberikan indikasi ketidakstabilan nanopartikel perak.

Tabel 1. Hasil serapan SPR terhadap nanopartikel perak pada berbagai konsentrasi AgNO<sub>3</sub> dengan suhu sintesis 30 °C.

Waktu Inkubasi (Jam)	Surface Plasmon Resonance (nm)		
	[AgNO <sub>3</sub> ] = 1 mM, 30 °C	[AgNO <sub>3</sub> ] = 3 mM, 30 °C	[AgNO <sub>3</sub> ] = 5 mM, 30 °C
0	-	-	382.5
2	-	425.5	433.5
4	416.0	430.5	439.5
6	427.0	433.5	442.5
18	439.0	442.0	455.0
24	440.0	442.0	451.0
48	443.0	443.0	439.0
50	443.5	443.5	451.0
54	443.5	443.5	437.0

Ketidakstabilan AgNPs terlihat pada warna koloid yang berubah dari kuning muda menjadi hijau lumut disertai dengan munculnya endapan di dasar wadah penyimpanan. Hal ini berbeda untuk AgNPs yang disintesis menggunakan AgNO<sub>3</sub> 1 mM. Peningkatan intensitas serapan SPR sampai waktu ke-54 jam (Gambar 1d) menggambarkan kestabilan nanopartikel perak. Kestabilan ini dapat dilihat dari perubahan warna

koloid dari kuning muda menjadi kuning kecoklatan yang konsisten selama waktu inkubasi tanpa adanya endapan akibat penggumpalan material.

Pita serapan SPR AgNPs diamati mulai dari jam ke-0 sampai jam ke-54 setelah sintesis. Dari data Tabel 1., pertumbuhan AgNPs diamati setelah waktu ke-4 jam untuk konsentrasi AgNO<sub>3</sub> 1 mM, sedangkan SPR untuk kedua konsentrasi AgNO<sub>3</sub> 3 dan 5 mM masing-masing teramati pada waktu ke-2 jam dan 0 jam. Dari data Tabel 1 adanya pergeseran SPR ke-λ yang lebih besar dapat disebabkan oleh ukuran partikel yang menjadi lebih besar. Penelitian Huang, *et al.* (2011) melaporkan bahwa pergeseran nilai SPR ke-λ yang lebih besar (pergeseran merah) merupakan hasil dari ukuran material yang menjadi lebih besar.

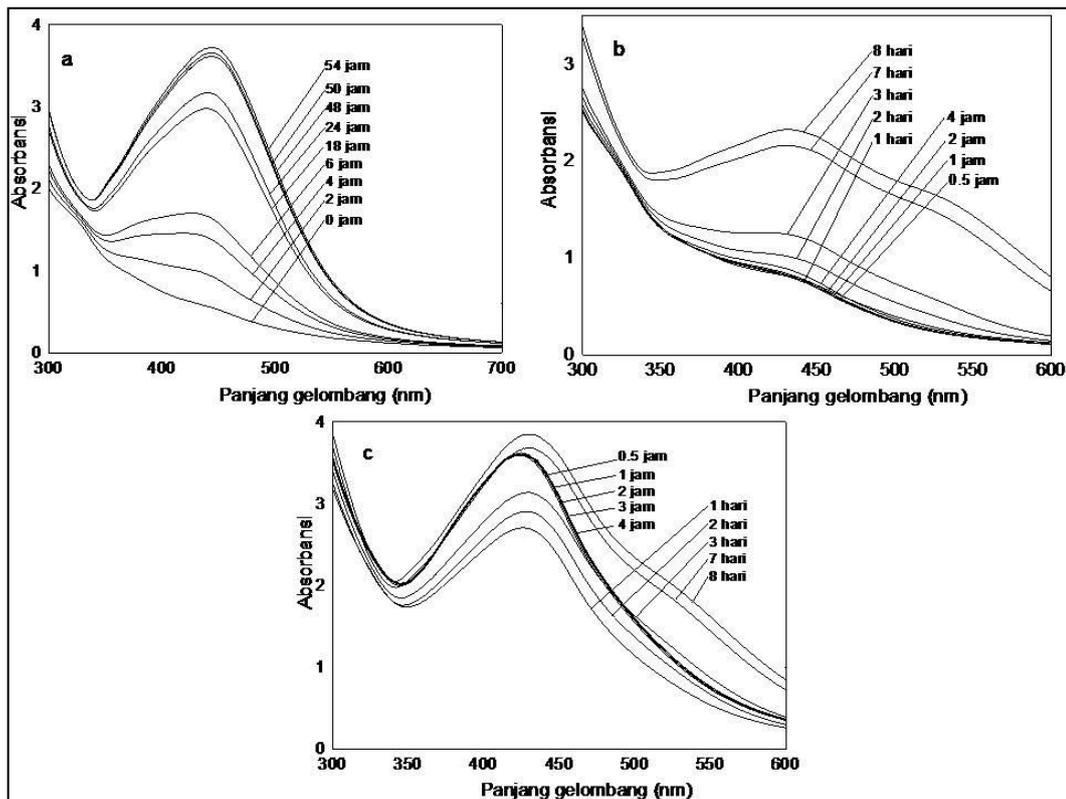
Stabilitas nanopartikel dapat diketahui dari pita serapan SPR (Huang, *et al.*, 2011). Untuk memonitor kestabilan koloid AgNPs, spektra serapan koloid diukur berdasarkan perbedaan waktu inkubasi. Adanya penurunan intensitas serapan SPR setelah waktu ke-18 jam (Gambar 1d) untuk masing-masing AgNPs dengan C<sub>0</sub> AgNO<sub>3</sub> 3 mM (pengenceran 10x dengan akuabides) dan 5 mM memberikan indikasi ketidakstabilan nanopartikel perak.

Ketidakstabilan AgNPs terlihat pada warna koloid yang berubah dari kuning muda menjadi hijau lumut disertai dengan munculnya endapan di dasar wadah penyimpanan. Hal ini berbeda untuk AgNPs yang disintesis menggunakan AgNO<sub>3</sub> 1 mM. Peningkatan intensitas serapan SPR sampai waktu ke-54 jam (Gambar 1d) menggambarkan kestabilan nanopartikel perak. Kestabilan ini dapat dilihat dari perubahan warna koloid dari kuning muda menjadi kuning kecoklatan yang konsisten selama waktu inkubasi tanpa adanya endapan akibat penggumpalan material. Berdasarkan data serapan SPR AgNPs yang konsisten selama waktu inkubasi, maka C<sub>0</sub> AgNO<sub>3</sub> 1 mM digunakan sebagai prekursor pada sintesis AgNPs untuk variasi suhu sintesis.

Dalam penelitian ini digunakan variasi suhu sintesis 30, 60, dan 90 °C untuk mengetahui pola pertumbuhan AgNPs berdasarkan suhu reaksi. Pengaturan suhu dilakukan selama proses pengadukan campuran AgNO<sub>3</sub> 1 mM dengan ekstrak sampel. Serapan SPR AgNPs berdasarkan suhu sintesis selama waktu inkubasi

ditunjukkan pada Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan perubahan spektra serapan UV-Vis AgNPs hasil reduksi  $\text{AgNO}_3$  1 mM menggunakan ekstrak sampel 0.015 g/mL masing-masing pada suhu (T) 30 °C (a), 60 °C (b), dan 90 °C (c), Puncak SPR pada masing-masing AgNPs terjadi pada  $\lambda$  443 nm (T=30 °C), 413-432 nm (T=60 °C), dan 424-429 nm (T=90 °C) setelah waktu inkubasi tertentu. Puncak SPR AgNPs yang disintesis pada suhu 30 °C relatif lebih tinggi dibandingkan dengan yang disintesis pada 60 °C.

Pertumbuhan AgNPs dapat dilihat pada serapan SPR selama waktu inkubasi. Puncak SPR AgNPs yang relatif muncul setelah hari ke-3 pada AgNPs yang disintesis dengan suhu 60 °C mengindikasikan adanya perlambatan proses pertumbuhan partikel. Berbeda dengan AgNPs yang disintesis pada suhu 30 dan 90 °C dimana puncak SPR relatif muncul masing-masing setelah waktu ke-4 jam dan menit ke-30. Hal ini mengindikasikan pada suhu sintesis 90 °C, proses nukleasi berlangsung cepat mengakibatkan terjadi pertumbuhan yang relatif cepat dibanding



Gambar 2 Spektra serapan UV-Vis AgNPs selama waktu inkubasi dengan suhu (a) 30, (b) 60, dan (c) 90 °C

Hal ini berbeda dengan puncak SPR yang disintesis pada suhu 90 °C dimana puncak relatif tajam terjadi pada menit ke-30 mengindikasikan reduksi ion  $\text{Ag}^+$  menjadi  $\text{Ag}^0$  dapat dipercepat dengan mengganti suhu sintesis dari 30 menjadi 90 °C (Gambar 2 a,c). Puncak SPR AgNPs berdasarkan perbedaan suhu secara signifikan mengalami pergeseran biru. Reduksi ukuran logam nanopartikel memungkinkan adanya pergeseran biru dengan distribusi ukuran yang beragam (Huang, *et al.*, 2011).

pada suhu sintesis 30 dan 60 °C. Pergeseran nilai SPR (424-429 nm) dan penurunan intensitas serapan SPR AgNPs pada T= 90 °C (Gambar 2c) setelah waktu inkubasi hari ke-1 mengindikasikan waktu berperan penting dalam sintesis AgNPs.

#### KESIMPULAN

Nanopartikel perak (AgNPs) dapat disintesis dengan ekstrak kulit buah manggis konsentrasi 0.015 g/mL. Berdasarkan data nilai serapan dan pola spektra SPR, maka  $\text{C}_0$   $\text{AgNO}_3$ ,

suhu sintesis dan waktu inkubasi yang disarankan adalah 1 mM, 30 °C dan 54 jam. Konsentrasi ekstrak sampel adalah 0.015 g/mL.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Huang, J., Zhan, G., Zheng, B., Sun, D., Lu, F., Lin, Y., Chen, H., Zheng, Z., Zheng, Y. dan Li, Q. 2011b. Biogenic Silver Nanoparticles by *Cacumen platycladi* Extract: Synthesis, Formation Mechanism, and Antibacterial Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 9095-9106.
- Mittal, A.K., Chisti, Y. dan Banerjee, U.C. 2013. Synthesis of Metallic Nanoparticles using Plant Extracts. *Biotechnol. Adv.* 31: 346-356.
- Umadevi, M., Bindhu, M.R. dan Sathe, V. 2013. A Novel Synthesis of Malic Acid Capped Silver Nanoparticles using *Solanum lycopersicum* Fruit Extract. *J. Mater. Sci. Technol.* 29(4): 317-322.
- Vijayan, S.R., Santhiyagu, P., Singamuthu, M., Ahila, N.K., Jayaraman, R. dan Ethiraj, K. 2014. Synthesis and Characterization of Silver and Gold Nanoparticles using Aqueous Extract of Seaweed, *Turbinaria conoides*, and their Antimicrofouling Activity. *Sci. World J.* 1-10.
- Wiley, B.J., Im, S.H., Li, Z.Y., McLellan, J., Siekkinen, A. dan Xia, Y. 2006. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructure through Shape-Controlled Synthesis. *J. Phys. Chem. B.* 110: 15666-15675.
- Willems, K.A., Hall, W.P., Sherry, L.J., Zhang, X., Zhao, J. dan Duyne, R.P.V. 2007. Nanoscale Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Nanobiotech. II.* 159-173.
- Yousefzadi, M., Rahimi, Z. dan Ghafori, V. 2014. The Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles Synthesized from Green Alga *Enteromorpha flexuosa* (wulfen) J. Agardh. *Mater. Lett.* 137: 1-4.
- Zakir, M., Maming, Lembang, E.Y. dan Lembang, M.S. 2014. Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles through Reduction Method using Bioreductor of Leaf Extract of Ketapang (*Terminalia catappa*). *Int. Con. Adv. Mater. & Prac. Nanotech.* Jakarta.