

SINTESIS NANOPARTIKEL PERAK DAN PENGARUH PENAMBAHAN ASAM *p*-KUMARAT UNTUK APLIKASI DETEKSI MELAMIN

Synthesis of Silver Nanoparticles and The Effect of *p*-Coumaric Acid for Detecting Melamine

Irwan R^{1*}, Muhammad Zakir², Prastawa Budi²

¹Pharmacy Program, Department of Health, Polytechnic of Baubau
Jl. Lakarambau, Baubau 93721

²Departement of Chemistry, Faculty of Science, Hasanuddin University
Jl. Perintis Kemerdekaan, Makassar 90245

*Corresponding author, e-mail: irwan07kimia@gmail.com

Received: Oct. 2019 Published: Jan. 2020

ABSTRACT

Biosynthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using mangosteen bark extract, modification and its application in detecting melamine has conducted. This research aimed to synthesize AgNPs via bio-reduction method using mangosteen bark extract followed by modification with *p*-coumaric acid (APK), and evaluating its application detecting melamine. The AgNPs were characterized through ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). Observation suggested that an increase of incubation time had affected its surface Plasmon resonance trend. Observation of functional group by FTIR showed that carbonyl group (1707 cm^{-1}) suspected from hydroxyl group (3414 cm^{-1}). Further analysis of crystallite via XRD suggested that nanoparticle size at 30 nm estimated using Debye-Scherrer, within the form of unit cells is cubic. Modified AgNPs showed an interaction between APK and particle surface through C=C alkenes (1598 cm^{-1}) and aromatics (1672 cm^{-1}), =C-H aromatic (3070 cm^{-1}), aliphatic C-H (2501 cm^{-1}), C-O (1107 cm^{-1}) and C=O carboxylate (1774 cm^{-1}). The performance of product as melamine detector suggested that the AgNPs-APK had detected melamine in range of concentration from 0.1 to 1000 ppm.

Keywords: Silver nanoparticles, surface plasmon resonance, mangosteen, *p*-coumaric acid, melamine.

PENDAHULUAN

Melamin merupakan senyawa dengan struktur molekul 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, digunakan dalam industri resin sebagai pencegah panas. Melamin mengandung 66% nitrogen dari total massanya sehingga beberapa kasus dilaporkan bahwa melamin secara ilegal ditambahkan ke dalam produk susu dan makanan. Pada tahun 2008, pemalsuan produk susu formula bayi dengan menggunakan melamin di China menyebabkan ribuan bayi mengalami muntah-muntah (Qiao dkk., 2010).

Berbagai metode analisis melamin cukup berkembang seperti metode *high performance liquid chromatography* (HPLC) (Venkatasami dan Sowa, 2010), *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) (Squadrone dkk., 2010). Metode analisis melamin secara HPLC dan GC-MS merupakan metode analisis yang akurat.

Namun, metode ini membutuhkan instrumen yang mahal dan memerlukan waktu yang relatif lama dalam mengidentifikasi melamin. Teknik alternatif dibutuhkan untuk mendeteksi melamin. Salah satu metode yang dapat digunakan adalah dengan memanfaatkan nanopartikel untuk mendeteksi melamin secara kolorimetri.

Nanopartikel sebagai sensor melamin merupakan hal yang menarik perhatian peneliti. Penggunaan nanopartikel seperti nanopartikel perak dan emas menyediakan hasil relatif cepat, akurat dan murah dalam mendeteksi keberadaan melamin dalam produk makanan (Chen dkk., 2015, Han dan Li, 2010, Liang dkk., 2011, Ping dkk., 2012, Song dkk., 2014, Wu dkk., 2011). Adanya senyawa yang bertindak sebagai stabilisator memungkinkan terjadi interaksi dengan melamin. Interaksi nanopartikel dengan melamin dapat melalui interaksi donor-akseptor

(Han dan Li, 2010), ikatan hidrogen (Jean dkk., 2010) dan secara elektrostatik (Ma dkk., 2011).

Penggunaan senyawa organik dalam modifikasi nanopartikel untuk deteksi melamin menunjukkan tingkat deteksi yang relatif lebih sensitif. Penelitian yang dilakukan Huang dkk. (2011a) melaporkan perbandingan AgNP termodifikasi dan tidak termodifikasi menghasilkan nilai deteksi melamin masing-masing sebesar 46,5 nM dan 41,7 nM. Beberapa senyawa organik digunakan dalam modifikasi nanopartikel untuk deteksi melamin seperti asam kromotropik-AgNP (Song dkk., 2014), pirocatecol-3,5-disodiumsulfonat-AuNP (Wu dkk., 2011), sisteamin-AuNP (Liang dkk., 2011), sitrat-AgNP (Ping dkk., 2012), *p*-nitroanilin-AgNP (Han dan Li, 2010), dopamin-AgNP (Ma dkk., 2011), *crown eter*-AuNP (Kuang dkk., 2011).

Penelitian tentang sintesis AgNP dengan prekursor senyawa AgNO₃ melalui reduksi ion logam Ag⁺ menjadi Ag⁰ menggunakan ekstrak tumbuhan berkembang cukup pesat. Kandungan senyawa seperti flavonoid dalam ekstrak buah *Syzygium cumini* dapat mereduksi logam Ag⁺ menjadi Ag⁰ (Mittal dkk., 2014). Senyawa tannin yang terdapat dalam ekstrak daun *Terminalia cattapa* (Zakir dkk., 2014), gula pereduksi dan flavonoid pada *Cacumen platycaldi* (Huang dkk., 2011b), senyawa flavonoid, terpen dan fenol pada kulit kayu *Ficus benghalensis* dan *Azadirachta indica* (Nayak dkk., 2016) dilaporkan mampu mereduksi senyawa AgNO₃ menjadi partikel AgNP. Nanopartikel perak yang disintesis menggunakan ekstrak daun *Syzygium polyanthum* dilaporkan memiliki aktivitas antioksidan (Taba dkk., 2019). Pemanfaatan tumbuhan sebagai agen pereduksi logam memberikan suatu metode yang sederhana, ramah lingkungan dan relatif murah (Niraimathi dkk., 2012, Yousefzadi dkk., 2014).

Jenis tanaman yang cukup potensial sebagai bioreduktor dalam sintesis AgNP adalah kulit buah manggis (Rajakonu dkk., 2015). Senyawa metabolit sekunder seperti α -mangostin, β -mangostin, γ -mangostin, garcinone E, 8-deoksiganthanin, dan gartanin (Chaverri dkk., 2008) dalam tanaman manggis mengindikasikan tanaman ini cukup potensial sebagai senyawa reduktor dalam sintesis AgNP. Senyawa α -mangostin, β -mangostin, γ -mangostin berpotensi sebagai inhibitor α -amilase pankreas manusia (Gaspersz dan Sohilait, 2019). Penelitian yang dilakukan Tikirik (2015) menunjukkan bahwa koloid AgNP yang disintesis menggunakan

ekstrak kulit buah manggis berpotensi sebagai indikator keberadaan logam Hg²⁺.

Modifikasi AgNP hasil bioreduksi menggunakan ekstrak kulit buah manggis perlu dilakukan untuk meningkatkan selektivitas AgNP terhadap sensor melamin secara kolorimetri (Huang dkk., 2011a). Salah satu senyawa yang berpotensi digunakan untuk modifikasi adalah senyawa asam *p*-kumarat (C₉H₈O₃). Senyawa C₉H₈O₃ memiliki gugus karbonil, hidroksil dan α -hidroksi fenol yang berpotensi berinteraksi dengan AgNP dan melamin. Penelitian Song dkk. (2014) melaporkan bahwa modifikasi asam kromotropik pada permukaan AgNP melalui gugus hidroksil yang menandai keberhasilan modifikasi AgNP. Oleh karena itu, penelitian sintesis AgNP menggunakan ekstrak kulit buah manggis serta modifikasi material AgNP dengan asam *p*-kumarat telah dilakukan dan digunakan dalam deteksi melamin secara kolorimetri.

METODOLOGI

Alat

Alat yang diperlukan dalam penelitian ini adalah alat gelas yang umum dalam laboratorium, oven (Gen Lab), neraca analitik (OHAUS), spektrofotometer UV-Vis (UV-2600), *X-ray diffraction* (Shimadzu 7000), spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (IRPrestige-21), *centrifuge mx-305, multi-stirrer 15, magnetic bar*, pH meter, *blender* (Kirin), botol semprot, dan sendok tanduk.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ekstrak kulit buah manggis (*Garcinia mangostana* L.), AgNO₃ (Merck, 99,8%), asam *p*-kumarat (Merck, 99%), metanol, melamin, dan akuabides.

Prosedur Kerja

Sintesis nanopartikel perak dilakukan dengan menambahkan sebanyak 1 mL ekstrak kulit buah manggis (sampel) 0,015 g/mL ke dalam 4 mL larutan AgNO₃ 1 mM dan diaduk dengan magnetik stirrer selama 30 menit pada suhu ruang. Modifikasi AgNP dilakukan dengan menambahkan 1 mL larutan asam *p*-kumarat 1 mM ke dalam campuran AgNO₃ dan ekstrak sampel setelah waktu pengadukan tercapai dan pengadukan dilanjutkan selama 2 jam berikutnya.

Analisis UV-Vis terhadap koloid AgNP dilakukan pada suhu ruang menggunakan

spektrofotometer UV-2600 (Shimadzu) pada resolusi 0,5 nm. Ekstrak sebelum dan larutan hasil setelah reaksi dikeringkan pada suhu 60 °C, dan biomassa kering dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR (IRPrestige-21). Koloid AgNP hasil sintesis disentrifuse pada kecepatan 10.000 rpm selama 30 menit. Hasil sentrifuse berupa padatan dikumpulkan dan dikeringkan pada suhu 60 °C untuk analisis XRD. Analisis XRD dilakukan menggunakan difraktometer XRD Rigaku MiniFlex pada arus 40 mA dan beda potensial 45 kV dengan radiasi CuK α untuk mengonfirmasi bentuk kristal nanopartikel perak.

Analisis melamin dilakukan dengan menambahkan koloid APK-AgNP pada masing-masing larutan melamin konsentrasi 0,1, 1, 10, 100, dan 1000 ppm. Selanjutnya, masing-masing campuran diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

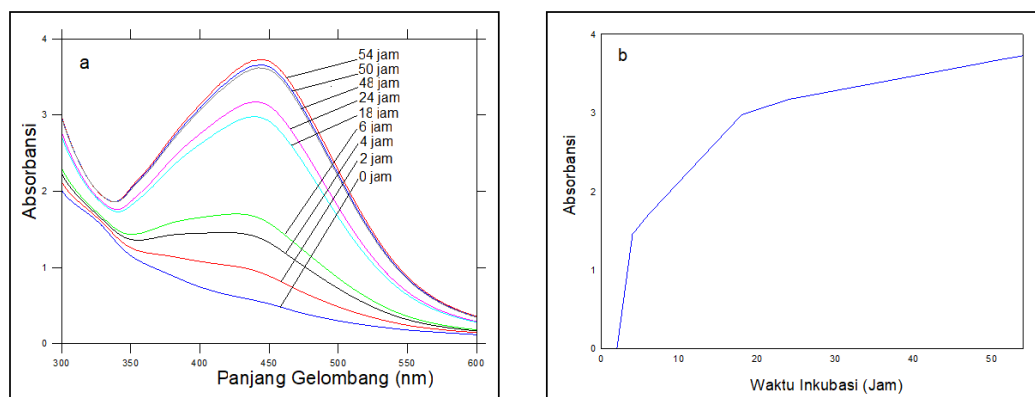
Sintesis Nanopartikel Perak

Pertumbuhan Nanopartikel perak (AgNP) diamati menggunakan spektrofotometer UV-Vis berdasarkan pita serapan *Surface Plasmon Resonance* (SPR). *Surface Plasmon resonance* (SPR) merupakan kumpulan osilasi terhadap elektron konduksi. SPR adalah polarisasi muatan permukaan yang dihasilkan dari kumpulan osilasi electron atau analog untuk kumpulan osilasi elektron dengan gas plasma. Ketika suatu material berinteraksi dengan cahaya (gelombang elektromagnetik) maka akan tercipta osilasi pada permukaan material (Wiley dkk., 2006).

UV-Vis AgNP sebagai fungsi waktu reaksi yang dihasilkan oleh larutan AgNO₃ 1 mM dengan ekstrak sampel 0,015 g/mL pada suhu 30 °C.

Pada Gambar 1, menunjukkan perubahan pola intensitas serapan SPR selama waktu reaksi dengan munculnya puncak SPR pada pengukuran ke-4 jam setelah penambahan larutan ekstrak ke dalam larutan AgNO₃ 1 mM. Puncak SPR yang khas sekitar 443,5 nm sesuai untuk karakter SPR AgNP (Irwan dkk., 2016, Zakir dkk., 2014). Nilai SPR ini relatif sama seperti yang dilaporkan Rajakannu, dkk. (2015) yang menunjukkan nilai serapan SPR AgNP pada 430 nm yang disintesis menggunakan ekstrak buah manggis. Adanya kumpulan oskilasi elektron pada permukaan logam menyebabkan eksitasi getaran Plasmon permukaan nanopartikel perak sehingga pita serapan SPR akan muncul pada daerah sekitar 430 nm yang berhubungan dengan frekuensi getaran Plasmon (Willets, 2007). Kumpulan oskilasi elektron dapat diamati dari perubahan warna larutan dari kuning menjadi coklat gelap mengindikasikan adanya sebaran partikel dalam larutan.

Stabilitas nanopartikel dapat diketahui dari pita serapan SPR (Huang dkk., 2011b). Untuk memonitor kestabilan koloid perak, spektra serapan koloid diukur berdasarkan perbedaan waktu inkubasi. Adanya pola intensitas serapan yang secara berangsur-angsur meningkat mengindikasikan kestabilan AgNP. Meningkatnya puncak SPR selama waktu inkubasi mengindikasikan kerapatan nanopartikel dalam larutan (Ahmad dkk., 2013).



Gambar 1. (a) Spektra UV-Vis AgNP selama waktu reaksi, (b) Perubahan intensitas serapan SPR selama waktu reaksi

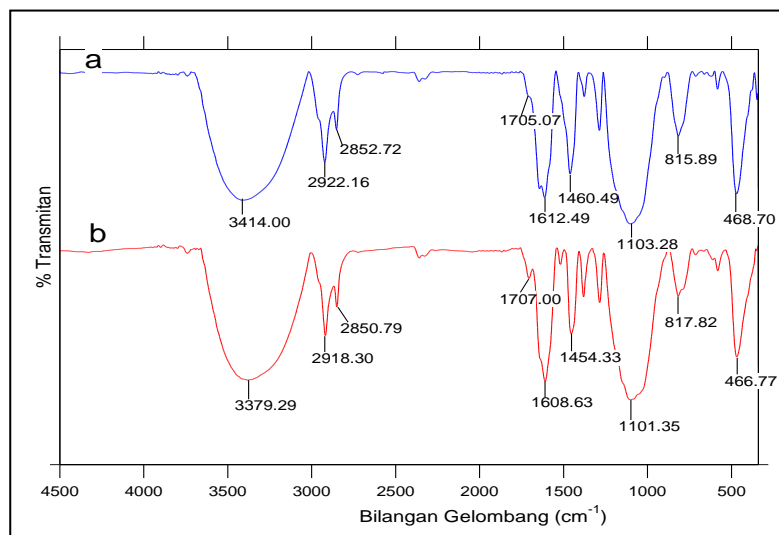
Spektroskopi UV-Vis dapat digunakan untuk mengamati pertumbuhan nanopartikel perak. Gambar 1 menunjukkan spektra serapan

Analisis Gugus Fungsi menggunakan FTIR

Berdasarkan nilai SPR AgNP, suspensi nanopartikel diindikasikan stabil selama waktu

inkubasi yang menunjukkan AgNP distabilkan dalam larutan dengan biomolekul yang terdapat dalam ekstrak. Pengukuran FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi kemungkinan gugus fungsi dalam ekstrak. Ekstrak kulit buah manggis digunakan bukan hanya sebagai pengstabil tetapi juga mereduksi ion Ag^+ pada pembentukan nanopartikel (Tikirik dkk., 2015).

melalui reduksi AgNO_3 1 mM menggunakan ekstrak kulit buah manggis 0.015 g/mL pada suhu 30°C mengonfirmasi adanya nanopartikel perak (Gambar 3). Puncak difraksi pada sudut 2θ $37,79^\circ$, $43,97^\circ$, $64,25^\circ$, dan $77,28^\circ$ masing-masing sesuai dengan bidang (111), (200), (202), dan (311). Pola difraksi dengan Indeks Miller (111) sesuai dengan sistem kristal kubik AgNP



Gambar 2. (a) Spektrum IR ekstrak sampel, dan (b) AgNP

Gambar 2b menunjukkan spektrum serapan IR AgNP. Puncak serapan yang muncul pada 3379 cm^{-1} dapat disebabkan oleh vibrasi ulur gugus $-\text{OH}$. Puncak yang muncul pada 2918 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur $-\text{CH}$. Puncak tajam yang diamati pada 1608 cm^{-1} dan puncak yang sedikit lemah pada 1707 cm^{-1} masing-masing disebabkan oleh vibrasi ulur $\text{C}=\text{C}$ aromatik dan $\text{C}=\text{O}$. Pergeseran bilangan gelombang terjadi pada vibrasi ulur $-\text{OH}$ dari 3414 cm^{-1} pada ekstrak sampel (Gambar 2a) menjadi 3379 cm^{-1} pada AgNP (Gambar 2b) dan meningkatnya intensitas serapan vibrasi ulur $-\text{C}=\text{O}$ pada hasil sintesis (1705 menjadi 1707 cm^{-1}) memberikan indikasi oksidasi gugus $-\text{OH}$ menjadi gugus $-\text{C}=\text{O}$. Ion Ag^+ akan direduksi secara bersamaan menjadi nanopartikel perak. Adanya oksidasi gugus $-\text{OH}$ menjadi karbonil $-\text{C}=\text{O}$ dikonfirmasi dari pH larutan yang menurun selama waktu inkubasi dari pH 8,2 menjadi 5,5 mengindikasikan lepasnya ion H^+ di dalam larutan.

Analisis menggunakan XRD

Untuk mengonfirmasi struktur AgNP dilakukan analisis pola *X-ray diffraction* (XRD). Karakteristik puncak yang diamati pada pola XRD terhadap nanopartikel yang dihasilkan

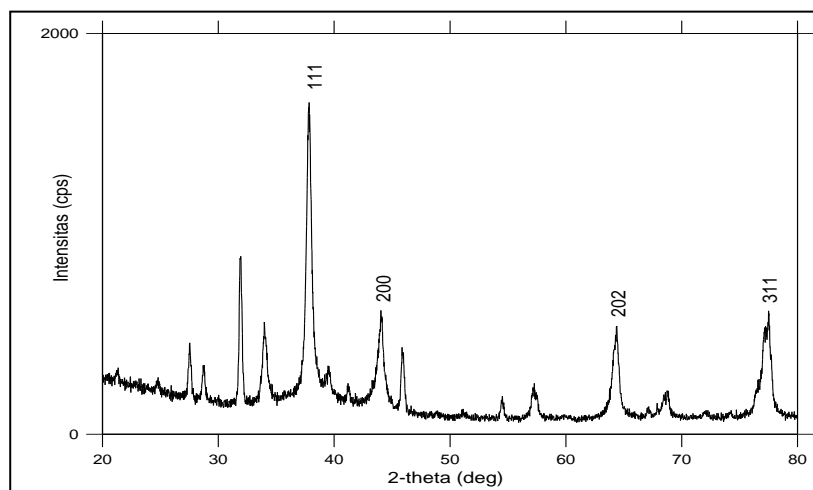
(Zakir dkk., 2014). Puncak yang relatif tajam pada pola XRD (111) mengindikasikan fasa kristalnya AgNP. Perkiraan ukuran partikel perak dapat dihitung dari persamaan *Debye-Scherrer* (Ahmad dkk., 2010) dengan menentukan lebar terhadap indeks refleksi Bragg (111). Berdasarkan perhitungan menggunakan persamaan tersebut diperoleh estimasi ukuran partikel sebesar 30.36 nm (Gambar 3).

Stabilitas AgNP dengan asam *p*-kumarat

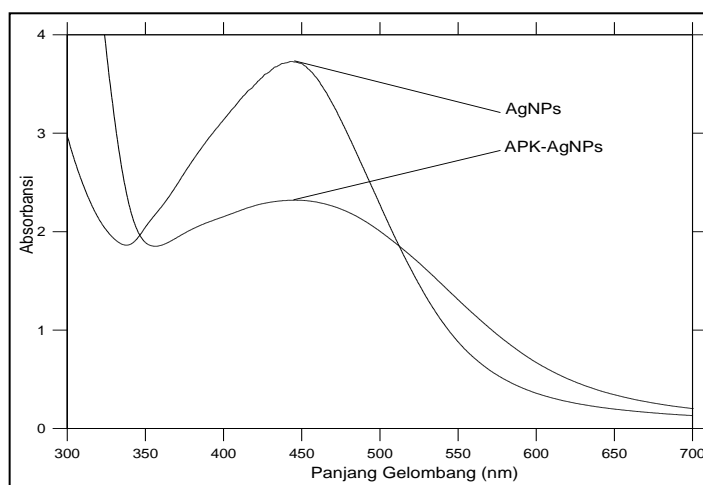
Modifikasi AgNP dilakukan dengan menggunakan larutan asam *p*-kumarat (APK). Pemilihan senyawa APK didasarkan pada gugus fungsi karbonil, hidroksil, dan hidroksi fenol yang berpotensi berinteraksi dengan AgNP dan melamin. Larutan APK 1 mM dengan volume 1 mL ditambahkan ke dalam larutan AgNP hasil sintesis dengan waktu pengadukan selama 2 jam (Song dkk., 2014). Pengukuran nilai SPR dilakukan setelah waktu ke-54 jam untuk memonitor pertumbuhan AgNP berdasarkan modifikasi dengan APK. Perbandingan nilai serapan SPR AgNP dan APK-AgNP menunjukkan adanya penurunan intensitas serapan dari 3.729 , $\lambda=443\text{ nm}$ menjadi 2.320 , $\lambda=446\text{ nm}$ (Gambar 4). Adanya senyawa APK yang berperan

sebagai ligan menyebabkan terjadi penurunan intensitas serapan SPR sebelum dan setelah modifikasi (Ma dkk., 2011).

ulur C-H alifatik dan =C-H aromatik. Pita serapan pada 1672–1598 cm^{-1} dapat disebabkan oleh vibrasi ulur C=C aromatik dan alkena. Pita serapan pada 1247–1107 cm^{-1} dan 975–688 cm^{-1}



Gambar 3. Pola XRD AgNP



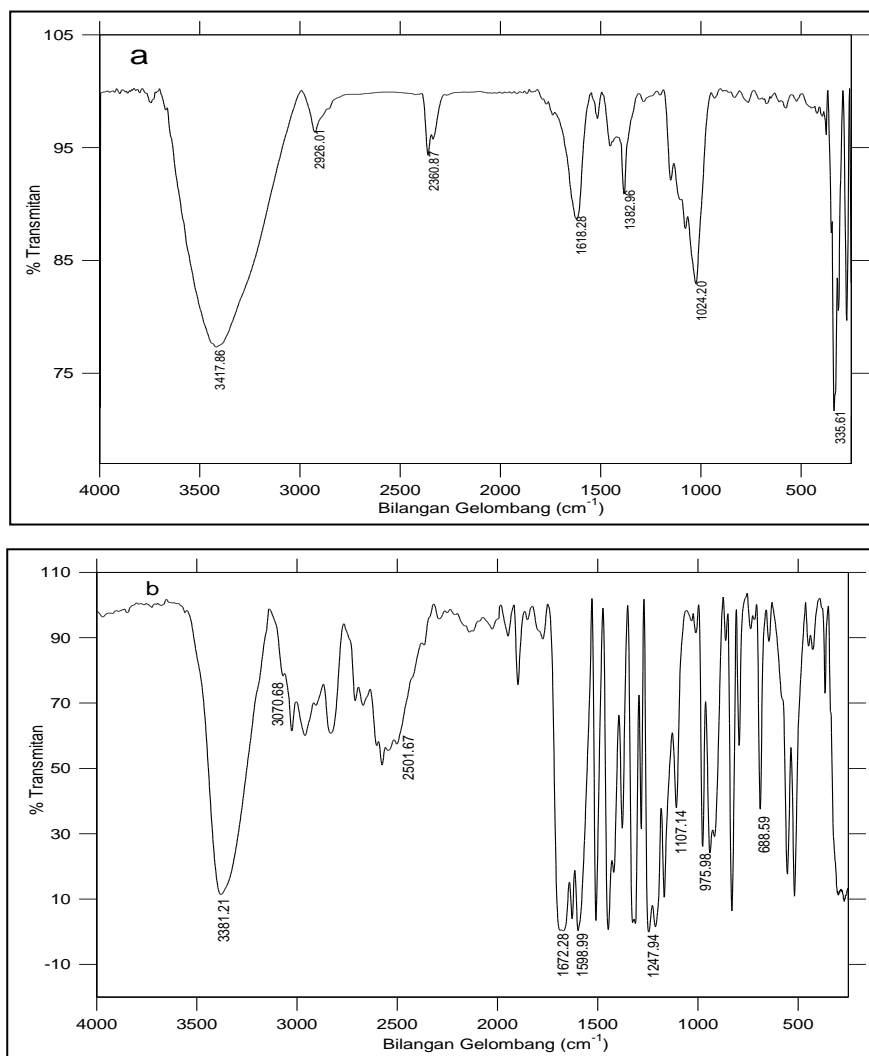
Gambar 4. Pola SPR AgNP dan APK-AgNP

Koloid APK-AgNP dikeringkan selama 12 jam. Hasil pengeringan berupa endapan APK-AgNP dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR dengan pelet KBr pada bilangan gelombang 4000-250 cm^{-1} . Spektrum IR APK-AgNP juga dibandingkan dengan hasil spektrum IR AgNP hasil sintesis.

Identifikasi interaksi yang mungkin antara APK dan AgNP dilakukan dengan analisis terhadap spektrum IR modifikasi APK-AgNP (Gambar 5a) dan dibandingkan dengan APK murni (Gambar 5b). Perbandingan ini dilakukan untuk mengidentifikasi gugus pada APK yang berinteraksi langsung dengan AgNP. Spektrum IR APK murni menunjukkan pita serapan pada daerah 3070–2501 cm^{-1} yang merupakan vibrasi

masing-masing dapat disebabkan oleh vibrasi ulur C-O karboksilat dan tekuk C-H dalam-luar bidang.

Untuk mempelajari interaksi senyawa APK pada permukaan AgNP, dilakukan pengukuran serapan IR pada molekul APK dan koloid APK-AgNP. Pita serapan pada 3381 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur O-H fenol dan O-H karboksilat. Pita serapan pada 1508 cm^{-1} dan 1774 cm^{-1} kemungkinan disebabkan vibrasi ulur C=O karboksilat. Spektrum IR APK-AgNP dibandingkan dengan spektrum APK murni dan AgNP tanpa modifikasi (Gambar 2b) untuk mengetahui sisi interaksi antara APK dan AgNP.



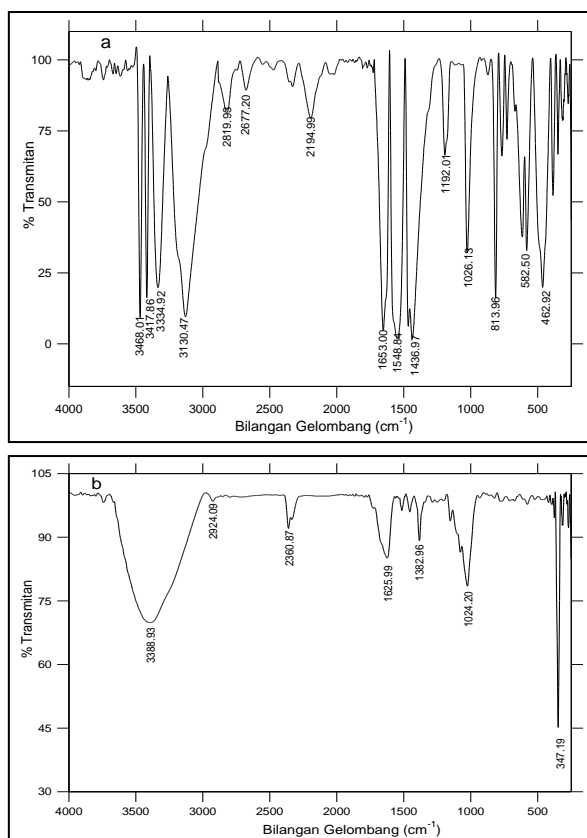
Gambar 5. (a) Spektrum IR APK-AgNP, dan (b) Asam *p*-kumatat (APK) murni

Spektrum IR APK-AgNP (Gambar 5a) menunjukkan pita serapan pada daerah 3070-2501, 1672-1598, 1247-1107, dan 975-688 cm^{-1} cenderung menghilang. Hal ini mengindikasikan bahwa APK berinteraksi pada permukaan AgNP melalui gugus C=C alkena dan aromatik, =C-H aromatik, C-H alifatik, C-O dan C=O karboksilat.

Spektrum serapan IR APK pada daerah 3381 cm^{-1} muncul pada daerah 3417 cm^{-1} spektrum IR APK-AgNP dengan intensitas yang relatif tidak berubah. Hal ini mengindikasikan kemungkinan tidak adanya interaksi pada gugus -OH fenol antara APK dengan AgNP. Interaksi ini dapat dijelaskan berdasarkan prinsip teori asam basa keras lunak oleh Pearson (1968) yang mengklasifikasi asam dan basa ke dalam 3 kategori, keras, lunak, dan *borderline*.

Kecenderungan interaksi yang terjadi adalah asam keras dengan basa keras dan asam lemah dengan basa lemah. Berdasarkan teori Pearson, maka AgNP yang merupakan hasil reduksi Ag^+ diasumsikan sebagai basa lemah yang akan berinteraksi dengan C_6H_6 , C=O dan C-O yang bersifat basa lemah (Pearson, 1968) pada APK. Interaksi ini menginduksi perubahan spektrum pada daerah serapan masing-masing gugus fungsi tersebut (Gambar 5). Hal ini dikuatkan oleh spektrum IR AgNP (Gambar 2b) dimana spektrum yang mencolok pada bilangan gelombang 2918-2850, 1608, 1101, dan 817 cm^{-1} yang identik dengan vibrasi ulur C-H, C=C aromatik, C-O-C eter dan =C-H mengalami penurunan intensitas pada hasil modifikasi dengan APK (Gambar 5a). intensitas serapan pada daerah 3379 cm^{-1} yang relatif tidak berubah

pada spektrum AgNP mengindikasikan tidak adanya pengikatan antara gugus –OH fenol dengan gugus pada APK.

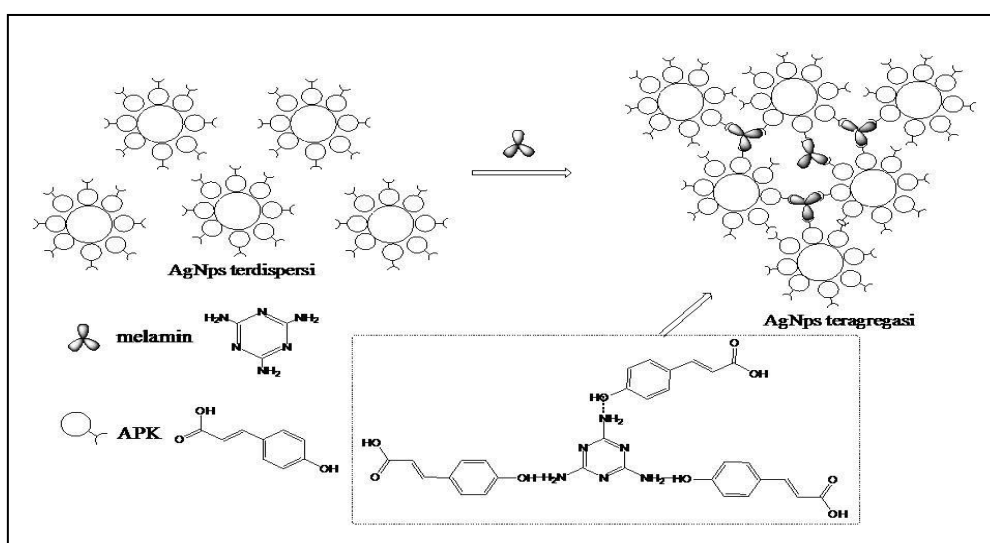


Gambar 6. (a) Spektrum IR melamin murni, dan (b) APK-AgNP+melamin

Aplikasi APK-AgNP dalam mendeteksi melamin

Interaksi cahaya dengan nanopartikel logam memberikan suatu hal yang menarik. Salah satu aplikasi dari interaksi ini digunakan untuk aplikasi deteksi secara kimia dan biologi. Prinsip deteksi ini didasarkan pada cahaya yang dilokalisasi, dimanipulasi dan dikuatkan dalam skala nanometer melalui eksitasi kumpulan oskilasi elektron dalam nanopartikel logam yang dikenal dengan *localized surface Plasmon resonance* (LSPR).

APK-AgNP diuji terhadap deteksi melamin melalui penambahan melamin ke dalam koloid APK-AgNP dan mengamati puncak serapan terhadap perubahan warna sistem (Wu dkk., 2011). Melamin dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 1000 ppm, masing-masing ditambahkan ke dalam APK-AgNP dan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada daerah λ 300–800 nm. Pendeteksian melamin ditandai dengan menurunnya serapan SPR terhadap APK-AgNP setelah ditambahkan melamin berbagai konsentrasi yang ditandai dengan perubahan warna dari kuning muda menjadi kuning kecoklatan (Gambar 8). Hal ini dapat disebabkan oleh agregasi yang terjadi pada nanopartikel setelah ditambahkan suatu analit seperti melamin (Ma dkk., 2011, Shang dkk., 2013, Song dkk., 2014).



Gambar 7. Mekanisme interaksi yang mungkin antara APK-AgNPs dan melamin

Interaksi nanopartikel perak dengan melamin selanjutnya diuji menggunakan spektrofotometer FTIR. Puncak serapan IR melamin murni (Gambar 6a) memperlihatkan serapan yang tajam pada daerah 3130, 3334, 3417, dan 3468 cm^{-1} yang dapat disebabkan oleh vibrasi ulur -N-H amina. Puncak serapan pada 1653 dan 1548 cm^{-1} dapat disebabkan oleh vibrasi C=N aromatik.

Puncak serapan pada 729, 767, dan 813 cm^{-1} dapat disebabkan oleh vibrasi -NH_2 tekuk. Puncak serapan pada daerah 1436 dan 1465 cm^{-1} dapat disebabkan oleh kombinasi C-N aromatik. Puncak serapan pada 1026 dan 1192 cm^{-1} disebabkan oleh C-N ulur alifatik. Pita serapan yang muncul di daerah 615-426 cm^{-1} kemungkinan disebabkan oleh senyawa yang mengandung halogen dari pelet KBr (Stuart, 2004). Perubahan bentuk serapan yang tajam terjadi pada daerah 3468-3130 cm^{-1} pada melamin murni setelah dikontakkan dengan APK-AgNP (Gambar 6b) mengindikasikan adanya interaksi gugus -NH_2 dengan APK-AgNP.



Gambar 8. Perubahan Warna AgNP (kuning muda menjadi kuning kecoklatan) setelah ditambahkan melamin berbagai konsentrasi

Interaksi juga terjadi pada gugus C=N aromatik, C-N aromatik dan C-N alifatik yang ditandai dengan berkurangnya intensitas serapan pada masing-masing daerah tersebut. Pergeseran bilangan gelombang serapan IR yang mencolok terjadi pada daerah 3417,86 cm^{-1} pada APK-AgNP (Gambar 5a) setelah ditambahkan melamin menjadi 3388,93 cm^{-1} (Gambar 6b) dengan sedikit penurunan intensitas. Adanya pergeseran dan penurunan intensitas serapan tersebut dapat disebabkan oleh kemungkinan interaksi melamin

dengan gugus -OH yang terdapat pada nanopartikel hasil modifikasi (APK-AgNP).

Adanya ikatan hidrogen di dalam molekul menyebabkan bergesernya pita serapan ke angka bilangan gelombang yang lebih rendah (Sastrohamidjojo, 1985). Berdasarkan data hasil spektrum IR maka dapat dibuat suatu ilustrasi skematis terhadap mekanisme yang mungkin untuk deteksi melamin didasarkan pada APK-AgNP (Gambar 7).

KESIMPULAN

Nanopartikel perak dapat disintesis menggunakan ekstrak kulit buah manggis dan dapat dimodifikasi dengan asam *p*-kumarat. Waktu inkubasi berpengaruh terhadap hasil sintesis nanopartikel perak. Ukuran nanopartikel perak yang dihasilkan berdasarkan estimasi perhitungan dengan persamaan *Debye-Scherrer* adalah 30,36 nm dengan bentuk kubik. Serapan SPR nanopartikel perak berada pada daerah 443,5 nm, dan gugus -OH bertanggungjawab terhadap reduksi AgNO_3 menjadi nanopartikel perak. Nanopartikel perak hasil modifikasi memiliki pengaruh terhadap melamin konsentrasi 0,1–1000 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, N., Sharma, S., Alam, Md. K., Singh, V. N., Shamsi, S. F., Mehta, B. R., Fatma, A., 2010, Rapid Synthesis of Silver Nanoparticle using Dried Medicinal Plant of Basil, *Colloids Surf., B, Biointerfaces*, 81, 81-86.
- Ahmad, T., Wani, I. A., Manzoor, N., Ahmed, J., Asiri, A. M., 2013, Biosynthesis, Structural Characterization and Antimicrobial Activity of Gold and Silver Nanoparticles, *Colloids Surf., B, Biointerfaces*, 107, 227-234.
- Chaverri, J. P., Rodriguez, N. C., Ibarra, M. O., Rojas, J. M. P., 2008, Medical Properties of Mangosteen (*Garcinia mangostana*), *Food Chem., Toxi.*, 46, 3227-3239.
- Chen, N., Cheng, Y., Li, C., Zhang, C., Zhao, K., Xian, Y., 2015, Determination of Melamine in Food Contact Materials using an Electrode Modified with Gold Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide, *Microchim., Acta*, 182, 1967-1975.
- Gaspersz, N., Sohilait, M. R., 2019, Penambatan Molekuler α , β , dan γ -Mangostin Sebagai Inhibitor α -Amilase Pankreas Manusia, *Indo. J. Chem. Res.*, 6(2), 59-66.

- Han, C.P., Li, H. B., 2010, Visual Detection of Melamine in Infant Formula at 0,1 ppm Level Based on Silver Nanoparticles, *Analyst.*, 135, 583-588.
- Huang, H., Li, L., Zhou, G., Liu, Z., Feng, Y., Zeng, G., Tinnefeld, P., Ma, Q., He, Z., 2011a, Visual detection of melamine in milk samples based on label-free and labeled gold nanoparticles, *Talanta*, 85, 1013-1019.
- Huang, J., Zhan, G., Zheng, B., Sun, D., Lu, F., Lin, Y., Chen, H., Zheng, Z., Zheng, Y., Li, Q., 2011b, Biogenic Silver Nanoparticles by *Cacumen platycladi* Extract: Synthesis, Formation Mechanism, and Antibacterial Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 9095-9106.
- Irwan, R., Zakir, M., Budi, P., 2016, Effect of AgNO₃ Concentration and Synthesis Temperature on Surface Plasmon Resonance (SPR) of Silver Nanoparticles, *Ind. J. Chem. Res.*, 4(1), 356-361.
- Jean, R. D., Chiu, K. C., Chen, T. H., Chen, C. H., Liu, D. M., 2010, Functionalized Silica Nanoparticles by Nanometallic Ag Decoration for Optical Sensing of Organik Molecule, *J. Phys. Chem. C.*, 114, 15633-15639.
- Kuang, H., Chen, W., Yan, W. J., Xu, L. G., Zhu, Y. Y., Liu, L. Q., Chu, H. Q., Peng, C. F., Wang, L. B., Kotov, N. A., Xu, C. L., 2011, Crown Ether Assembly of Gold Nanoparticles: Melamine Sensor, *Biosens. Bioelectron.*, 26, 2032-2037.
- Liang, X., Wei, H., Cui, Z., Deng, J., Zhang, Z., You, X., Zhang, X. E., 2011, Colorimetric Detection of Melamine in Complex Matrices Based on Cysteamine-Modified Gold Nanoparticles, *Analyst.*, 136, 179-183.
- Ma, Y. R., Niu, H. Y., Zhang, X. L., Cai, Y. Q., 2011, One-step Synthesis of Silver/dopamine Nanoparticles and Visual Detection of Melamine in Raw Milk, *Analyst.*, 136, 4192-4196.
- Mittal, A. K., Bhaumik, J., Kumar, S., Banerjee, U. C., 2014, Biosynthesis of Silver Nanoparticle: Elucidation of Prospective Mechanism and Therapeutic Potential, *J. Colloid Interface Sci.*, 415, 39-47.
- Nayak, D., Ashe, S., Rauta, P. R., Kumari, M., Nayak, B., 2016, Bark Extract Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles: Evaluation of Antimicrobial Activity and Antiproliferative Response, *Mater. Sci. Eng. C*, 58, 44-52.
- Niraimathi, K. L., Sudha, V., Lavanya, R., Brindha, P., 2012, Biosynthesis of Silver Nanoparticles using *Alternanthera sessilis* (Linn.) Extract and their Antimicrobial, Antioxidant Activities, *Colloids Surf., B*, 102, 288-291.
- Pearson, R. G., 1968, Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1 *Fundamental Principles*, *J. Chem. Edu.*, 45(9), 581-587.
- Ping, H., Zhang, M. W., Li, H. K., Li, S. G., Chen, Q. S., Sun, C. Y., Zhang, T. H., 2012, Visual Detection of Melamine in Raw Milk by Label-free Silver Nanoparticles, *Food Control*, 23, 191-197.
- Qiao, G., Guo, T., Klein, K. K., 2010, Melamine in Chinese Milk Products and Consumer Confidence, *Appetite*, 55, 190-195.
- Rajakannu, S., Shankar, S., Perumal, S., Subramanian, S., Dhakshinamoorthy, G. P., 2015, Biosynthesis of Silver Nanoparticles using *Garcinia mangostana* Fruit Extract and their Antibacterial, Antioxidant Activity, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, 4(1), 944-952.
- Shang, Y., Gao, D., Wu, F., Wan, X., 2013, Silver Nanoparticle Capped with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate for the Determination of Trace Aluminium in Water Samples and for Intracellular Fluorescence Imaging, *Microchim. Acta*, 180, 1317-1324.
- Song, J., Wu, F., Wan, Y., Ma, L. H., 2014, Visual Test for Melamine using Silver Nanoparticles Modified with Chromotropic Acid, *Microchim. Acta*, 181, 1267-1274.
- Squadrone, S., Ferro, G. L., Marchis, D., Mauro, C., Palmegiano, P., Amato, G., Genin, E. P., Abete, M. C., 2010, Determination of Melamine in Feed: Validation of a Gas Chromatography-mass Spectrometry Method According to 2004/882/CE Regulation, *Food Control*, 21, 714-718.
- Stuart, B., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Taba, P., Parmitha, N. Y., Kasim, S., 2019, Sintesis Nanopartikel Perak Menggunakan Ekstrak Daun Salam (*Syzygium polyanthum*) Sebagai Bioreduktor dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antioksidan, *Indo. J. Chem. Res.*, 7(1), 51-60.
- Tikirik, W. O., Maming, Zakir, M., 2015, Sintesis Nanopartikel Perak menggunakan Bioreduktor dari Ekstrak Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L.) sebagai

- Indikator Kolorimetri keberadaan Logam Hg²⁺. *Repository.unhas.ac.id*.
- Venkatasami, G., Sowa, J. R. Jr., 2010, A Rapid, Acetonitrile-free, HPLC Method for Determination of Melamine in Infant Formula, *Anal. Chim. Acta*, 665, 227-230.
- Wiley, B. J., Im, S. H., Li, Z. Y., McLellan, J., Siekkinen, A., 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., Duyne, R. P. V., 2007, Nanoscale Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors, *Nanobiotech. II*, 159-173.
- Wu, Z., Zhao, H., Xue, Y., Cao, Q., Yang, J., He, Y., Li, X., Yuan, Z., 2011, Colorimetric Detection of Melamine during the Formation of Gold Nanoparticles, *Biosens. Bioelectron.*, 26, 2574-2578.
- Yousefzadi, M., Rahimi, Z., 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., 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.