

T E S I S

**NANOPARTIKEL EMAS (Au), PERAK (Ag), DAN BIMETALIK Au-Ag:
SINTESA DAN APLIKASINYA PADA REAKSI
HIDROGENASI 4-NITROPHENOL**

Disusun dan diajukan oleh

NURJANNAH

H032182003



**PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA
DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2022**

**NANOPARTIKEL EMAS (Au), PERAK (Ag), DAN BIMETALIK Au-Ag:
SINTESA DAN APLIKASINYA PADA REAKSI
HIDROGENASI 4-NITROPHENOL**

T E S I S



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN**

MAKASSAR

2022

LEMBAR PENGESAHAN TESIS**NANOPARTIKEL EMAS (Au), PERAK (Ag), DAN BIMETALIK Au-Ag:
SINTESA DAN APLIKASINYA PADA REAKSI
HIDROGENASI 4-NITROPENOL**

Disusun dan diajukan oleh

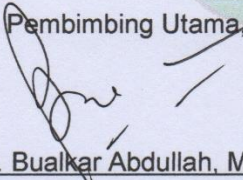
NURJANNAH
H032182003

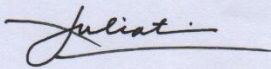
Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi program Magister Program Studi Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin
Pada tanggal 05 Juli 2022
Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,

Pembimbing Pendamping,


Prof. Dr. Buakar Abdullah, M.Eng.Sc.

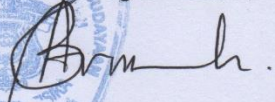

Dr. Yuliati Herbani, MSc.

NIP. 19550105 197802 1 001

NIP. 19790716 200212 2 008

Ketua Program Studi,

Dekan Fakultas,


Dr. Ir. Bidayatul Armynah, M.T.


Dr. Eng. Amiruddin, M.Si.

NIP. 19630830 18903 2 001

NIP. 19720515 199702 1 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Nurjannah
NIM : H032182003
Program Studi : Fisika
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

**NANOPARTIKEL EMAS (Au), PERAK (Ag), DAN BIMETALIK Au-Ag:
SINTESA DAN APLIKASINYA PADA REAKSI
HIDROGENASI 4-NITROPHENOL**

Adalah karya tulisan saya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan tulisan atau pemikiran orang lain dan bahwa tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan isi tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, Juli 2022

Yang menyatakan,



Nurjannah

ABSTRAK

Telah berhasil disintesis nanopartikel Au, Ag, dan Au/Ag core-shell dengan menggunakan metode reduksi kimia. Spektrum serapan UV-Vis mengkonfirmasi puncak resonansi plasmon permukaan tunggal (SPR) untuk NP Au dan Ag, masing-masing berada pada 520 nm dan 419 nm. Spektra UV-Vis Au/Ag core-shell NP menunjukkan dua puncak yang berbeda pada 385 dan 480 nm, mengkonfirmasi struktur core-shell yang berbeda dari rekan paduannya. Mikroskop elektron transmisi (TEM) menunjukkan bentuk bola yang relatif seragam untuk NP Au dan inti-kulit Au/Ag, sedangkan NP Ag memiliki berbagai bentuk seperti prisma, batang, dan bola. Ukuran rata-rata nanopartikel yang disintesis cukup mirip, antara 18 dan 25 nm. Model reaksi reduksi 4-nitrofenol digunakan untuk mempelajari kemampuan katalitik nanopartikel di mana NP cangkang inti Au/Ag menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi daripada NP monometalik lain yang digunakan dalam penelitian ini.

Kata kunci: nanopartikel Au-Ag/inti-kulit, 4-nitrophenol, aktivitas katalitik

ABSTRACT

Au, Ag, and Au/Ag core-shell nanoparticles (NPs) were synthesized in an aqueous solution by chemical reduction. UV-Vis absorption spectra confirmed a single surface plasmon resonance (SPR) peak for Au and Ag NPs, which were at 520 nm and 419 nm, respectively. Au/Ag core-shell NPs' UV-Vis spectra showed two distinct peaks at 385 and 480 nm, confirming a core-shell structure different from its alloy counterpart. Transmission electron microscopy (TEM) shows a relatively uniform spherical shape for both Au and core-shell Au/Ag NPs, while Ag NPs have a variety of forms such as a prism, rod, and spherical. The average size of the synthesized nanoparticles was quite similar, between 18 and 25 nm. The 4-nitrophenol reduction reaction model was used to study the catalytic ability of nanoparticles where Au/Ag core-shell NPs showed higher catalytic activity than the other monometallic NPs used in this study.

Keywords: Au-Ag/core-shell nanoparticles, 4-nitrophenol, catalytic activity

DAFTAR ISI

SAMPUL	i
HALAMAN JUDUL	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
PERNYATAAN KEASLIAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR ISI	x
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Rumusan Masalah.....	4
I.3 Tujuan Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
II.1 Nanopartikel	6
II.2 Nanopartikel Emas dan Perak	8
II.3 Metode Sintesis Nanopartikel	13
II.4 Reduksi Katalitik 4-Nitrophenol	15
II.5 <i>Transmission Electron Microscopy</i>	177
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	18
III.1 Waktu dan Tempat Penelitian	18
III.2 Alat dan Bahan Penelitian.....	18
III.2.1 Alat Penelitian	18
III.2.2 Bahan Penelitian.....	18
III.3 Prosedur Penelitian	18
III.3.1 Sintesis Nanopartikel.....	18
III.3.2 Reduksi Katalitik 4-Nitrophenol	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	20
IV.1 Sintesa Nanopartikel Au dan Ag	20
IV.2 Sintesa Nanopartikel Au-Ag/ <i>core-shell</i>	23

IV.3 Reaksi Hidrogenasi 4-Nitrophenol dengan Katalis Nanopartikel.....	27
BAB V PENUTUP	38
V.1 Kesimpulan	38
V.2 Saran.....	38
DAFTAR PUSTAKA	39

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Representasi intuitif bidang mikro dan nanopartikel.....	6
Gambar 2.2 Warna Purple of Cassius	9
Gambar 2.3 Koloid Emas dengan kemurnian tinggi	10
Gambar 2.4 Nanopartikel perak.....	13
Gambar 2.5 Contoh strategi top-down/bottom-up untuk sintesis Nanopartikel...	14
Gambar 2.6 Serbuk 4-Nitrophenol	16
Gambar 2.7 Contoh <i>electron diffraction pattern</i> dan hasil pembacaan di digital micrograph	17
Gambar 4.1 Spektrum absorbansi UV-Vis nanopartikel Au (Merah) dan Nanopartikel Ag (Orange).....	21
Gambar 4.2 Citra TEM dan distribusi ukuran dari nanopartikel (a) Au dan (b) Ag	22
Gambar 4.3 Koloid Au NPs, Ag NPs, dan Au-Ag/core-shell NPs.....	23
Gambar 4.4 Surface plasmon resonance (SPR) dari Au-Ag/core-shell NPs	24
Gambar 4.5 (a) Citra TEM, (b) the corresponding SAED pattern dan (c) Distribusi partikel nanopartikel Au ₄₀ Ag core-shell	26
Gambar 4.6 Spektrum penyerapan UV-vis dari 4NP	28
Gambar 4.7 (a) Spektrum penyerapan UV-vis dari 4NP dengan variasi konsentrasi pereduksi NaBH ₄ . (b) Spektrum absorbansi pada 400 nm sebagai fungsi konsentrasi NaBH ₄	29
Gambar 4.8 Kurva absorbansi reduksi 4-NP+NaBH ₄ cair kedalam AuNPs ^{100μl} .	29
Gambar 4.9 Kurva absorbansi reduksi 4-NP+NaBH ₄ cair kedalam AgNPs ^{100μl} .	30
Gambar 4.10 Kurva absorbansi reduksi 4-NP+NaBH ₄ cair kedalam Au-Ag/core- shell AgNPs ^{100μl}	31
Gambar 4.11 Warna katalis setelah reaksi.....	32
Gambar 4.12 Plot of ln (At/A0) versus waktu reduksi 4NP menjadi 4AP	36

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat Kimia Emas.....	9
Tabel 4.1 Posisi pita SPR dari nanopartikel Au, Ag dan Au-Ag/core-shell	25
Tabel 4.2 Tabel Rerata diameter ukuran sampel.....	27
Tabel 4.3 Waktu induksi dan laju reaksi katalis.....	37

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Istilah nanoteknologi atau perkembangan teknologi nanopartikel bukan merupakan hal yang baru dalam dunia penelitian. Secara umum, nanoteknologi dapat didefinisikan sebagai desain (teknologi perancangan), pembuatan pengaplikasian bahan (material) yang berukuran nanometer (1-100 nm). Perkembangan nanoteknologi telah menghasilkan generasi produk nano dan nanopartikel (NP) dengan sifat fisikokimia yang berkorelasi terhadap ukuran, sifat antimikroba, dan sifat katalitik yang baru[1]. Para peneliti akademik maupun industri terus mengembangkan nanoteknologi, para peneliti seolah berlomba-lomba untuk menghasilkan karya baru dalam bidang nanoteknologi tersebut. Salah satu bidang yang terus dikembangkan dalam nanoteknologi adalah sintesis nanopartikel. Sintesis tersebut dapat dihasilkan dengan metode alamiah maupun sintesis oleh manusia yang diharapkan mampu menghasilkan produk nano yang dapat dimanfaatkan.

Dalam beberapa tahun terakhir, nanopartikel emas (AuNP) merupakan salah satu yang memiliki daya tarik yang besar dalam dunia penelitian karena sifat ikatannya yang unik, seperti optoelektronik yang bergantung pada ukuran dan bentuk, fisikokimia, dan sifat biologis serta variasi pengaplikasian terapeutik yang sangat potensial. AuNP memiliki sifat fisik dan kimiawi yang berbeda[2]. Nanomaterial plasmonik emas (Au) dan perak (Ag) merupakan nanomaterial dengan sifat optik dan elektronik yang unik, yang membuka banyak peluang dalam pengaplikasiannya dalam bidang biomedis praktis, seperti penyembuhan (terapi), diagnosis, dan aplikasi penginderaan[3]. Nanopartikel bimetalik dengan ukuran nano telah menjadi subjek minat ilmiah yang signifikan karena termasuk katalis yang efisien dengan aktifitas yang selektivitas yang jauh lebih baik dibandingkan dengan monometalik. Di antara berbagai logam, nanopartikel logam mulia seperti Cu, Ag, dan Au telah menarik banyak perhatian karena sifat optik, elektronik, dan katalitik yang unik.

Degradasi 4-nitrophenol menggunakan katalis berupa nanopartikel Au serta Ag termasuk yang telah banyak diteliti secara ekstensif pada dekade ini. Reduksi nitrofenol oleh borohidrida dalam katalis yang sesuai telah banyak diaplikasikan sebagai salah satu alternatif[4]. Aktivitas katalitik pada paduan nanopartikel menunjukkan reaksi yang lebih baik dan menonjol jika dibandingkan dengan nanopartikel monometalik. Kombinasi sifat-sifat yang ditunjukkan juga sangat bergantung pada kombinasi penyusunnya. Aktivitas katalitiknya dapat dikaitkan dengan luas permukaan serta adanya daerah yang memiliki kerapatan elektron yang lebih besar. Sebelumnya, beberapa strategi katalitik telah dilaporkan dalam produksi chemoselective amine dengan menggunakan nitroarena sebagai bahan baku. Diantaranya, (1) Hidrogenasi transfer katalitik menggunakan donor hydrogen (seperti NaBH_4 , hidrazin hidrat, asam folat, atau formaldehina), (2) hidrogenasi katalitik, (3) reduksi elektrokimia, (4) reduksi foto kimia[5].

Degradasi nitroarena dengan menggunakan hidrogenasi transfer katalitik menggunakan katalis berbasis logam dianggap sebagai cara paling efektif serta ramah lingkungan dalam produksi amina-arena[5]. Lebih lanjut, degradasi 4-nitrophenol (4-NP) menjadi 4-aminophenol (4-AP) dengan menggunakan NaBH_4 merupakan salah satu model reaksi katalitik karena dapat dengan mudah dilakukan penilaian langsung dengan menggunakan parameter kinetik dalam spectral UV-Vis selama proses reduksi (Khrisna, et al. 2020).

Partikel nano yang berasal dari emas memiliki aplikasi medis serta farmasi (Parugu, et al. 2015), dalam bidang teknologi klinis nanopartikel emas digunakan sebagai zat pembawa dalam mendiagnosis kanker[6] karena kemampuannya dalam menembus ruang-ruang antar sel, serta stabilitas dan kapasitas yang dimiliki oleh nanopartikel emas yang sangat tinggi, terlindung dari degradasi, pelepasan ion yang dapat dikontrol, memiliki tolerabilitas yang baik[7] serta sangat memenuhi dan aman dalam syarat aman dosis[8].

Nanopartikel saat distabilkan atau dilindungi oleh cangkang menunjukkan stabilitas yang baik untuk mengurangi proses agregasi dan mode pembusukan lainnya. Lapisan pelindung pada partikel yang memiliki ukuran nano sangat dibutuhkan untuk meningkatkan kekuatan pendorong dalam menjaga partikel inti

agar tidak terpecah halus[9]. Pada umumnya, nanomaterial Ag menunjukkan sifat plasmonik yang lebih baik jika dibandingkan dengan Au yang memiliki ukuran, bentuk dan struktur yang sama. Namun aplikasi biomedis nanomaterial Au lebih baik jika dibandingkan dengan nanomaterial Ag jika dilihat dari stabilitas kimianya, dimana proses oksidasi dari nanomaterial Ag sangat rentan yang dapat memperburuk kinerja plasmonik dan akan menjadi jembatan pada pelepasan ion Ag (Ag^+)[3].

Energi darurat yang terus berkembang dan pencemaran alam mengharuskan para peneliti untuk mengembangkan sumber energi bebas kontaminasi dan solusi praktis untuk pencemaran lingkungan yang cukup besar[9]. 4-nitrophenol adalah satu diantara beberapa kontaminan beracun dan berbahaya yang ditemukan dalam bahan baku industri dan pertanian yang merupakan penyumbang pencemar air yang berbahaya[7][10][9][11][12] karena dianggap sebagai salah satu yang paling beracun serta polutan tahan api[7], memiliki sifat yang antropogenik, toksik dan penghambat[9] yang menimbulkan ancaman serius bagi banyak ekosistem, persediaan air, dan kesehatan manusia[9]. Di sisi lain, produk tereduksi 4-aminophenol (4-AP) kurang beracun, memiliki peran penting yang berfungsi sebagai pengembang fotografi, penghambat (inhibitor dan pelumas) korosi, zat pengering, dan prekursor untuk pembuatan obat analgesik, antipiretik dan industri plastic[7][11][12][13]. Dimana perlakuan pengolahan air limbah terkontaminasi 4-NP tidak efektif dengan metode konvensional biasa karena stabilitas tinggi dan kelarutan 4-NP dalam air[11] oleh karena itu dibutuhkan pengolahan air limbah yang efektif serta tidak membutuhkan waktu yang lama dalam proses reaksinya. Dibandingkan dengan katalis logam lainnya, AuNP telah menarik banyak perhatian karena aktivitas katalitiknya yang tinggi pada kondisi ringan, bahkan pada suhu sekitar ataupun pada suhu rendah[7]. Oleh karena itu, degradasi 4-NP menjadi 4-AP memiliki maksud yang penting dalam hal pengurangan polusi dan sumber daya regenerasi. Hingga saat ini, upaya yang cukup baik telah dilakukan dengan menerapkan nanopartikel logam dalam mengkatalisis degradasi 4-NP menjadi 4-AP oleh NaBH_4 yang merupakan cara yang paling efisien[7][12][13]. Banyak nanopartikel paduan logam telah dilaporkan dalam pengolahan air limbah tetapi

aplikasi partikel logam transisi partikel paduan monometalik dan bimetalik masih sangat terbatas[11].

Metode sintesis yang digunakan juga sangat menentukan kualitas nanopartikel yang dihasilkan. Metode reduksi kimia merupakan metode yang memberikan alternatif yang lebih sederhana, lebih aman, dan ekonomis dibandingkan dengan metode sintesis lain[11] dalam menghasilkan produk nano yang berkualitas.

Berdasarkan penjelasan tersebut sehingga melatarbelakangi penulis melakukan penelitian dengan judul, “*Nanopartikel Emas (Au), Perak (Ag), dan Bimetalik Au-Ag: Sintesa dan Aplikasinya pada Reaksi Hidrogenasi 4-Nitrophenol*“. Dalam penelitian ini, telah disiapkan nanomaterial bimetalik Au-Ag/core-shell dengan metode sederhana. Telah ditentukan variasi ketebalan inti dengan cangkang yang tetap yang selanjutnya dievaluasi sifat katalitik dari struktur nano dari Au-Ag/core-shell tersebut menggunakan model reaksi berdasarkan reduksi 4-nitrophenol dengan NaBH_4 sebagai agen pereduksi. Dengan demikian diharapkan hasil penelitian ini dapat menambah informasi dalam pengaplikasian nanopartikel emas dan perak serta gabungan dari keduanya.

I.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas, maka rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana cara sintesa dan karakterisasi nanopartikel Au, Ag dan Au-Ag dengan menggunakan metode reduksi kimia?
2. Bagaimana pengaruh nanopartikel Au, Ag dan Au-Ag terhadap degradasi 4-nitrophenol menjadi 4-aminophenol?

I.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mengetahui cara sintesa dan karakterisasi nanopartikel Au, Ag dan Au-Ag dengan menggunakan metode reduksi kimia.

2. Mengetahui pengaruh nanopartikel Au, Ag dan Au-Ag terhadap degradasi 4-nitrophenol menjadi 4-aminophenol

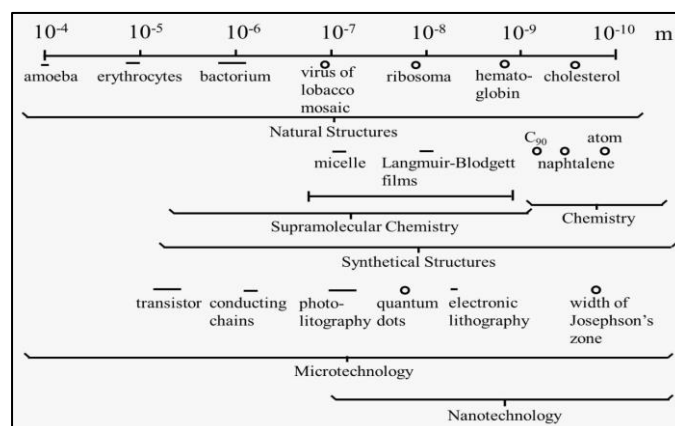
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Nanopartikel

Menurut Fisika, Partikel merupakan benda kecil terlokalisasi yang dapat dideskripsikan berdasarkan bentuk fisik, volume serta massa[12]. Kata “*nano*” mengacu pada kurangnya ukuran yaitu sebesar 10^{-9} yang 1000 kali lebih kecil dari satu micron. Satu nanometer (nm) adalah satu sepemiliar meter atau setara dengan sepuluh Angstrom.

Secara singkat dapat didefinisikan bahwa, nanopartikel merupakan material yang termasuk kedalam zat partikulat yang berdimensi 1-100 nm[14] yang pada umumnya secara komprehensif nanopartikel dapat dilihat dari unsur kimia dan fisika karena perilaku partikel tersebut tergantung pada kedua hal tersebut yang dapat diukur secara langsung seperti massa, volume, muatan listrik serta zat penyusunnya yang memiliki reaktifitas yang tinggi[15]. Sifat khas dari nanopartikel yang memiliki rasio luas permukaan yang bergantung pada volume, muatan permukaan, ukuran pori, kerapatan permukaan, struktur (kristal dan amorf), bentuk (bulat, batang, heksagonal, tetragonal, silindris, dan tidak beraturan), warna dan faktor lingkungan (sinar matahari, kelembaban: udara dan panas)[16].

Menurut Lungu (2014), representasi intuitif bidang mikro dan nanopartikel dapat diklasifikasikan menjadi:



Gambar 2.1 Representasi intuitif bidang mikro dan nanopartikel

Karena ukuran submikroskopisnya, partikel nano memiliki karakteristik material yang unik, maka nanopartikel yang diproduksi dapat diaplikasikan pada berbagai bidang. Diantaranya adalah sebagai berikut:

II.1.1 Bidang Kedokteran

Karena sifat nanopartikel yang mampu menembus bagian-bagian yang hanya bisa dijangkau oleh partikel tertentu maka nanopartikel bisa dijadikan sebagai zat pembawa sehingga dapat diketahui tindakan dan lokasi spesifik obat dalam terapi dan regimen dosis obat yang optimal serta kemampuannya untuk membantu kestabilan obat atau protein[17].

II.1.2 Bidang Farmasi

Saat ini banyak zat yang sedang diselidiki digunakan sebagai zat pembawa obat dan lebih khusus lagi dalam terapi kanker. Menariknya, ilmu farmasi menggunakan nanopartikel untuk mengurangi toksisitas dan efek samping obat [18]. Teknologi partikel nano saat ini juga telah dimanfaatkan dalam menciptakan obat dan vitamin yang berhasil menekan biaya dan efek negatif dari obat kimia yang biasanya membahayakan bagi tubuh.

II.1.3 Bidang Kecantikan

Karena sifatnya yang mampu menembus ruang-ruang antar sel, sehingga nanopartikel dapat memaksimalkan daya serap dan memberikan perlindungan yang tinggi bagi kulit karena kemampuannya dalam beradaptasi terhadap lingkungan. Dalam tulisan yang berjudul *Nanocosmetics: Benefits and Risks* oleh Javad Shokri, menjelaskan bahwa beberapa peneliti telah melaporkan bahwa nanomaterial dapat digunakan dalam liposom kosmetik yang berguna dalam pengiriman bahan aktif kosmetik seperti vitamin, mineral, antioksidan, dan bahan anti penuaan ke sel-sel biologis dengan menyatukannya dengan struktur bilayer kulit karena vesikula bilayer yang terdiri dari fosfolipid alami atau semi sintetik dianggap sebagai bahan aman dalam formulasi produk kosmetik[19].

Meskipun nanopartikel ditemukan oleh ilmu pengetahuan modern tetapi nanopartikel tersebut memiliki sejarah yang panjang. Menurut Ijaz, et al., 2020. Sifat optik adalah salah satu sifat yang utama dan fundamental dari nanopartikel. Sebagai contoh nanopartikel perak (Ag) memiliki warna abu-abu kekuningan,

nanopartikel emas (Au) berukuran 20 nm memiliki warna khas merah anggur, serta nanopartikel Platinum (Pt) dan Paladium (Pd) berwarna hitam. Mereka menjelaskan hubungan partikel dan warna partikel tertentu. Lebih lanjut dijelaskan bahwa nanopartikel logam memiliki keunikan sifat optoelektronik karena plasma pada karakteristik resonansi[16].

II.2 Nanopartikel Emas dan Perak

II.2.1 Nanopartikel Emas

Fisika dan Kimia nanopartikel emas telah muncul sebagai subdisiplin baru yang dibahas secara lebih luas dalam domain koloid dan permukaan. Sifat optik yang tidak biasa dari partikel emas yang berukuran kecil memiliki stabilitas kimia yang tinggi yang menjadikan nanopartikel tersebut dapat dijadikan sebagai sistem pilihan model dalam berbagai macam hal seperti self-assembly, biolabeling, katalisis, teori transfer electron, transfer fase, peleburan dan tes DNA, serta peleburan kristal[9]. Ketika partikel yang lebih kecil dari panjang gelombang cahaya, maka partikel dalam berbagai ukuran akan menunjukkan warna yang berbeda dari warna aslinya[20].

Emas termasuk kedalam unsur langka yang telah dimanfaatkan dalam mengobati berbagai jenis penyakit termasuk diagnosis dan terapi kanker[13]. Berikut tabel sifat kimia emas yang ditulis di dalam Lenntech “*Chemical Properties of Materials*”.

Nanopartikel emas (AuNPs) dari berbagai bentuk geometris dapat digunakan untuk pelepasan obat yang dikendalikan secara spasial dan temporal, sehingga pemanfaatan dari biokompatibilitas, ukuran dan kemudahan fungsionalitas selain manfaat optiknya, sifat plasmonik dan fototermal. Sifat optik pada AuNPs dapat dimodulasi dengan mengontrol bentuk, ukuran, dan modifikasi permukaannya melalui pendekatan sintetik. Berbagai macam bentuk AuNP telah dilaporkan, termasuk emas nanospheres (AuNSs), nanorods (AuNRs), nanoprisms (AuNPrs), nanoclusters (AuNCs), nanoflowers dan core-shells. Iradiasi AuNPs pada pita plasmonic, memungkinkan mereka untuk menyerap dan membuang energi sebagai

panas lokal, yang dapat dimanfaatkan dalam aplikasi biomedis, termasuk terapi fototermal dan obat-obatan[21].

Tabel 2.1 Sifat Kimia Emas

Nomor Atom	79
Massa Atom	196,9655 g.mol ⁻¹
Massa Jenis	19,3 g.cm ⁻³ pada 20°C
Titik Leleh	1062°C
Titik Didih	2000°C
Jari-jari Ionik	0,137 nm (+1)
Isotop	7
Energi Ionisasi pertama	888 kJ.mol ⁻¹
Standar Potensial	+1,68 V (Au ⁺ / Au)

Sumber: Lenntech “*Chemical Properties of Materials*”

Dalam *Chemistry of Precious Metals* yang ditulis oleh Chapman and Hall, 1997, menjelaskan bahwa dalam jumlah besar, baik perak (Ag) maupun emas (Au) memiliki ciri-ciri berwarna putih dan kuning cemerlang, dalam bentuk yang halus akan berwarna hitam. Sedangkan pada kasus emas (Au) dapat berwarna ungu, merah delima atau biru. Dalam kasus lain jika terjadi reduksi senyawa emas yang menghasilkan koloid, akan berubah warna menjadi “*Purple of Cassius*”. Berikut warna Purple of Cassius.



Gambar 2.2 Warna *Purple of Cassius*

Karena sifatnya yang sangat unik, mudah dimodifikasi, serta dideteksi menggunakan teknik spektroskopi, nanopartikel emas termasuk ke dalam salah satu nanopartikel logam yang sangat menarik perhatian banyak peneliti. Nanopartikel ini dianggap tidak beracun serta sifatnya yang mudah diterapkan pada banyak aplikasi. Perubahan bentuk dan ukuran partikel permukaan dari nanopartikel emas dapat dengan mudah dikontrol dengan memperhatikan komposisi kimiawi dari bahan yang digunakan (Kongsuwan dan Warisnoicharoen, 2013).



Gambar 2.3 Koloid Emas dengan kemurnian tinggi

Salah satu tolak ukur dari stabilitas nanopartikel adalah ukuran dari nanopartikel. Stabilitas tersebut dapat dilihat dari seberapa lamanya nanopartikel tersebut dapat disimpan[22]. Nanopartikel juga memiliki struktur dan interaksi permukaan yang berbeda dibandingkan dengan partikel berukuran sub-mikron, partikel nano memiliki kecenderungan adhesi dan agregasi yang sangat tinggi serta jarak permukaan antar partikel rata-rata akan menjadi lebih kecil pada konsentrasi padatan rendah[23], dalam tulisan yang lain oleh Jerome Labille (2010), menjelaskan bahwa hal yang membedakan antara partikel nano dan molekul berukuran serupa adalah persistensi segmen yang tidak larut dari nanometrik dengan kata lain, nanopartikel nanopartikel bisa membentuk dispersi air yang agak stabil, nanopartikel tersebut tidak larut dalam air dalam arti sebenarnya karena permukaan partikel nano yang secara kimiawi tidak stabil yang mungkin saja bisa dioksidasi, direduksi dan/atau dilarutkan sesuai dengan sifat lingkungan sekitarnya[18].

Nanopartikel emas (AuNPs) disebut juga emas koloid atau koloid emas memiliki sifat yang sama dengan semikonduktor yang ketika dilakukan pengecilan ukuran dari skala besar ke skala nano akan mengalami efek kurungan kuantum dimana elektron pita konduksi dari nanopartikel logam akan beresonansi dengan medan elektromagnetik berupa penyerapan cahaya yang disebut dengan fenomena resonansi plasmon permukaan (*Localized Surface Plasmon (LSP)*)[24]. LSP merupakan osilasi kolektif elektron bebas dalam nanopartikel logam. Ketika nanopartikel logam tereksitasi dengan berkas cahaya, medan listrik terbentuk pada partikel dan elektron berosilasi secara kolektif relatif terhadap muatan positif tetap. Karena muatan berlawanan dikumpulkan pada sisi berlawanan dari nanopartikel, elektron akan berosilasi pada frekuensi yang ditentukan oleh ukuran nanopartikel, polarisasi logam, dan media sekitarnya[25].

Nanopartikel emas (AuNP) sangat penting dan sering terjadi alat dalam nanoteknologi, terutama karena *surface plasmon resonance (SPR)*, fungsionalisasi permukaan yang mudah atau bio-konjugasi, dan stabilitas kimianya serta biokompatibilitasnya. Ukuran, konsentrasi, dan, dalam beberapa kasus, tingkat agregasi AuNP adalah poin kunci untuk aplikasinya karena hal ini menentukan sifat optik, listrik, kimia, dan biologi dari nanopartikel tersebut[26]. Dari sudut pandang katalitik, penting untuk mengurangi ukuran partikel dari beberapa mikrometer hingga nanometer sehingga terjadi peningkatan rasio luas permukaan terhadap dimensi ukurannya[27]. Namun, NP dengan ukuran sekecil itu cenderung berkumpul untuk mengurangi luas permukaan; akibatnya, aglomerasi NP dapat secara signifikan memperburuk aktivitas katalitiknya[28]. NP ini dapat distabilkan secara efektif oleh penyangga yang sesuai yang menahan luas permukaannya yang tinggi dan aktivitas katalitik[27].

Sifat unik dari AuNP disebabkan oleh efek elektromagnetik dari osilasi kolektif permukaan electron (electron konduksi). Ketika elektron konduksi berinteraksi dengan cahaya, gaya pemulih, yaitu gaya tarik Coulomb dari elektron ke inti dalam jaringan kristal, membentuk kondisi beresonansi dalam pita spectral yang relatif rapat yang disebut LPSR atau plasmon permukaan[21].

II.2.1. Nanopartikel Perak

Nanopartikel Perak memiliki resonansi plasmon yang berbeda dan kuat dalam rentang yang terlihat, serta penerapannya dalam ilmu biologi. Karena berbagai aplikasinya, nanopartikel perak dianggap sebagai permata asli. Peningkatan signifikan dalam pemanfaatannya untuk pelabelan, distribusi, pemanasan, dan penginderaan menunjukkan relevansinya dalam biologi dan/atau ilmu kehidupan[29]. Khususnya, nanopartikel perak merupakan nanopartikel yang sering disintesis, karakter yang efisien dengan sifat bioaktivitas yang meningkat, yang digunakan sangat tinggi dalam aplikasi biomedis[30]. NP Ag sering didukung untuk aplikasi industri yang berbeda termasuk kosmetik, makanan, lingkungan, katalis dan biofarmasi. Sebagian besar peneliti berkonsentrasi untuk mensintesis hanya Ag NP karena kelebihan dan sifat obatnya yang serbaguna termasuk mikroba, virus, nyamuk, dan penyembuhan luka[31]. Dibandingkan dengan nanopartikel lain, Ag adalah nanopartikel yang paling banyak dilaporkan dengan sifat biologis yang sangat baik[32]. Silver NPs juga telah digunakan untuk aplikasi terapeutik potensial mereka seperti antiinfeksi, radioterapi, anti-angiogenik, anti-tumorigenesis dan antimikroba[29].

Banyak teknik yang dapat digunakan dalam memproduksi nanopartikel perak seperti cara reduksi kimia, fotokimia, sonokimia dan lain-lain[33]. Akan tetapi cara yang sangat populer karena alasan faktor kemudahan, biaya yang relatif murah serta kemungkinannya untuk diproduksi dalam skala besar adalah dengan cara reduksi kimia. Berbagai zat pereduksi dapat digunakan mulai dari yang bersifat lemah (contoh glukosa), reduktor yang bersifat medium (contoh formaldehida), hingga yang bersifat kuat (hidrazin dan natrium borohidrida). Satu hal yang penting diperhatikan adalah bagaimana upaya untuk menstabilkan partikel koloid nanopartikel perak yang terbentuk agar tidak mengalami proses aglomerasi. Zat yang umum digunakan untuk dijadikan sebagai zat penstabil koloid nanopartikel perak adalah polivinilpirolidon (PVP)[34].

Handayana, dkk. (2010), yang melaporkan bahwa nanopartikel perak hasil preparasi berbentuk koloid, terlihat bahwa warna dari koloid nanopartikel perak berwarna kuning. Warna dari logam nanopartikel tergantung dari bentuk dan

ukuran nanopartikel. Nanopartikel perak memberikan warna khas yang diakibatkan oleh adanya absorpsi plasmon pada permukaan perak. Perbedaan warna yang dihasilkan pada setiap sampel menunjukkan adanya pengaruh jenis agen pereduksi organik yang digunakan. Perubahan warna menunjukkan proses reduksi ion perak, sehingga terbentuk nanopartikel perak .



Gambar 2.4. Nanopartikel perak.

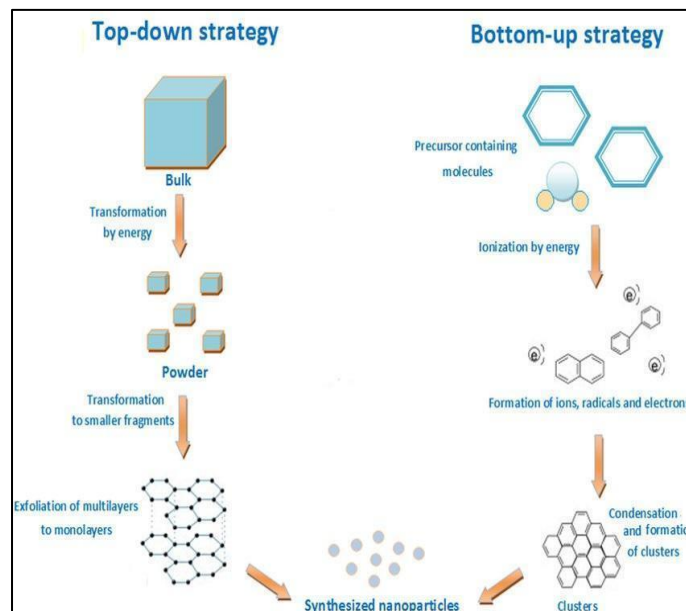
Warna nanopartikel perak bergantung pada ukuran partikelnya. Semakin besar ukuran partikel (anak panah ke kanan), maka hasil uji Uv-Vis akan bergeser ke arah warna merah (panjang gelombang makin besar)[35].

II.3 Metode Sintesis Nanopartikel

Semua logam dapat disintesis. Nanopartikel dengan bahan aluminium, besi, timbal, perak, kobalt, seng, kadmium, tembaga dan emas adalah nanopartikel logam yang paling banyak dimanfaatkan[16]. Sejak laporan sintesis nanogold pertama yang muncul sekitar 150 tahun yang lalu, banyak metode preparatif yang mengarah ke partikel monodisperse dengan ukuran dan bentuk yang dapat disesuaikan[36]. Bentuk kontrol biasanya dicapai melalui dua langkah “*seed-mediated growth*” yang pada langkah pertama berukuran sangat kecil, sangat seragam, serta memiliki partikel biji yang berbentuk bola. Kondisi reaksi kemudian diubah yang kemudian lebih banyak ion emas dan ditambahkan reduktor yang berbeda[37]

Kumar, et al. 2017. Dalam “*Fabrication of Nanostructures with Bottom-up Approach and Their Utility in Diagnostics, Therapeutics, and Others*” menuliskan struktur nano, material nano, serta komposit nano dapat dibuat dengan menggunakan dua teknik yang berbeda, *top-down* dan *bottom-up*. Pendekatan *top-down* melibatkan pola lateral bahan curah dengan metode subtraktif atau aditif

untuk mewujudkan struktur berukuran nano. *Gerak Brown* adalah salah satu fenomena yang tidak dapat dipisahkan untuk menangani partikel berukuran nano. Beberapa metode yang digunakan untuk membuat struktur nano menggunakan pendekatan *top-down* seperti fotolitografi, pemesian laser, litografi pemindaian, pemesian laser, litografi koloid. Meskipun pendekatan *top-down* telah memainkan peran penting dalam fabrikasi struktur nano, teknik tersebut memiliki beberapa keterbatasan seperti pengembangan ketidaksempurnaan pada bahan yang diproses, biaya tinggi, serta waktu pengetsaan yang lebih lama. Sedangkan, dalam pendekatan *bottom-up*, struktur nano dibuat dengan membangun di atas atom atau molekul tunggal. Dalam metode ini, segregasi atom atau molekul terkontrol terjadi saat mereka berkumpul menjadi struktur nano yang diinginkan (kisaran ukuran 2-10 nm). Secara umum, ada dua metode dasar yang memanfaatkan pendekatan *bottom-up*, yaitu sintesis fasa gas dan pembentukan fasa cair. Beberapa metode yang digunakan dalam pendekatan *bottom-up* antara lain proses deposisi uap kimia, dekomposisi organik logam, pirolisis laser, sintesis basah, dan proses perakitan sendiri [27]



Gambar 2.5 Contoh strategi top-down dan bottom-up untuk sintesis Nanopartikel

Menurut Ijaz, et al. 2020 menjelaskan dua kelas utama sintesis nanopartikel yaitu:

II.3.1 Sintesis *Top-down*

Dalam sintesis ini, menggunakan metode destruktif yaitu dengan menggunakan materi yang lebih besar (*bulk*) diuraikan menjadi partikel yang lebih kecil kemudian partikel berukuran kecil tersebut diubah menjadi partikel nano.

II.3.2 Metode *bottom-up*

Metode *bottom-up* dikenal juga sebagai metode konstruktif. Metode ini adalah kebalikan dari metode *top-down*. Dalam metode ini, nanopartikel terbentuk dari zat yang relatif sederhana seperti deposisi uap kimia, sol-gel, pemintalan, pirolisis dan sintesis biologis.

Berbagai teknik dalam sintesis nanopartikel emas telah diperkenalkan, termasuk jalur kimiawi, termal, elektrokimia dan sonokimia. Salah satu teknik sintesis yang paling terkenal dalam mensintesis nanopartikel emas tersebut didasarkan pada pengurangan HAuCl_4 oleh sitrat dalam air yang pertama kali diperkenalkan oleh Turkevich pada tahun 1951[38].

II.4 Reduksi Katalitik 4-Nitrophenol

4-nitrofenol (4-NP) adalah produk dari pembelahan enzimatik dari beberapa substrat. Dalam sintesis peptida, turunan ester karboksilat dari 4-nitrofenol dapat berfungsi sebagai komponen aktif untuk mengkonstruksi bagian tengah. Jumlah 4-nitrofenol yang dihasilkan oleh senyawa tertentu (enzim) dengan adanya substrat yang sesuai dapat diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang sekitar 400 nm dan digunakan sebagai ukuran proksi untuk jumlah enzim[39].

Reduksi 4-nitrofenol (4-NP) menjadi 4-aminofenol (4-AP) dengan kelebihan jumlah zat pereduksi, NaBH_4 , juga banyak digunakan sebagai tolak ukur untuk menentukan aktivitas katalitik yang didukung nanopartikel logam [40]. Beberapa metode alternatif dalam menentukan kandungan 4-aminofenol termasuk metode kromatografi cair kinerja tinggi dengan deteksi spektrofotometri atau elektrokimia, metode spektrofotometri serta deteksi elektrokimia[41].



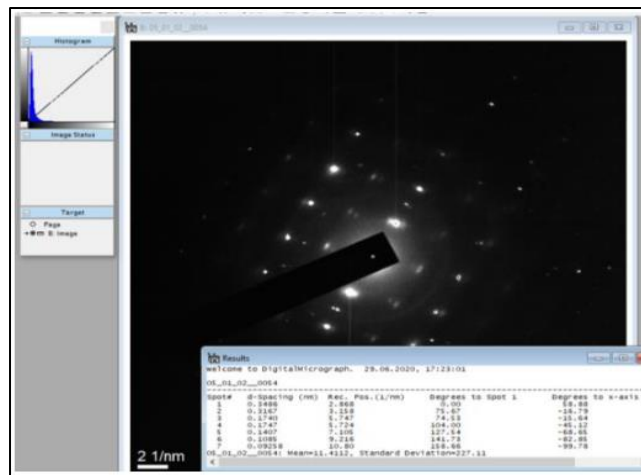
Gambar 2.6 Serbuk 4-Nitrophenol

Karena memiliki kelarutan air yang signifikan, 1.6 g/100 ml, 4-NP sering ditemukan pada pembuangan air limbah. 4-nitrophenol (4-NP) telah banyak digunakan sebagai prekursor untuk generasi pestisida, herbisida, obat-obatan dan beberapa penggunaan militer. Karena gugus nitro 4-NP dalam sistem biologis cukup konstan sehingga bisa memberikan resiko kesehatan bagi organisme (terutama hewan dan manusia) yang telah didaftarkan sebagai polutan beracun[13].

AuNP telah banyak digunakan untuk degradasi katalitik 4-NP. Karena AuNP memiliki potensi untuk mengobati beberapa penyakit yang dipicu oleh stress oksidatif, antioksidan serta kemampuan AuNP terhadap radikal bebas[13] yang dapat diuji stabilitas kinetiknya dengan menggunakan spektroskopi UV-Visible. Karena konsentrasi NP bimetal dalam sistem cukup rendah, pengukuran penyerapan spektrum 4-NP dan 4-AP sebagai produk reaksi, tidak terganggu oleh hamburan cahaya dari partikel katalis dalam larutan[27]. Nanopartikel bimetalik (dibentuk oleh kombinasi dua logam) dalam beberapa tahun terakhir merupakan yang juga sangat diminati karena NP core-shell di mana satu logam NP (inti) dimana logam inti benar-benar dikelilingi oleh lapisan logam lain (kulit) termasuk dalam pengaplikasiannya pada uji katalis 4-nitrophenol[42]. Puncak pada panjang gelombang 400 nm disebabkan oleh intermediet yang terbentuk yaitu ion nitrofenolat selama reaksi. Puncak yang terbentuk tersebut akan tetap konstan dengan waktu dan tidak akan berubah selama reaksi yang menunjukkan reduksi tidak berlangsung tanpa katalis. Setelah penambahan katalis secara bertahap, puncak pada 400 nm menurun dan peningkatan puncak menuju pita SPR di antara 200-300 nm karena pembentukan 4-AP[27].

II.5 Transmission Electron Microscopy

Transmission Electron Microscopy (TEM) adalah salah satu metode penelitian paling informatif yang digunakan dalam ilmu material, solid state fisika, biologi, dan ilmu lainnya[43]. Salah satu kemampuan mikroskop elektron adalah pola difraksi yang dapat dianalisis untuk memberikan informasi tentang struktur spesimen yang dihasilkan dari berkas elektron yang dihamburkan oleh kisi sampel[44]. Dengan memilih ukuran dan posisi *selected area electron diffraction* (SAED) yang tepat, informasi difraksi dari wilayah tertentu dari spesimen dapat dikumpulkan. Dengan kata lain, memilih area dimana informasi difraksi dikumpulkan akan menyederhanakan analisis dengan mengurangi informasi yang tidak dibutuhkan.



Gambar 2.7. Contoh *electron diffraction pattern* dan hasil pembacaan di digital micrograph[43].