

NANOPARTIKEL SENG OKSIDA (ZnO) DARI BIOSINTESIS EKSTRAK RUMPUT LAUT COKLAT *Sargassum* sp. DAN *Padina* sp.

Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO) from Biosynthesis of Sargassum sp. and Padina sp. Brown Seaweed Extract

Rodiah Nurbaya Sari*, Ekowati Chasanah, dan Nurhayati

Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan,
Jl. KS Tubun Petamburan VI, Slipi, Jakarta, Indonesia

*Korespondensi Penulis: rnurbayasari@gmail.com

Diterima: 28 September 2017; Direvisi: 29 Desember 2017; Disetujui: 6 Juni 2018

ABSTRAK

Pemanfaatan rumput laut untuk disintesis secara biologi (biosintesis) menjadi nanopartikel logam telah banyak dilakukan sebagai alternatif produksi ramah lingkungan. Penelitian ini bertujuan mendapatkan nanopartikel seng oksida (ZnO) melalui biosintesis ekstrak rumput laut coklat *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dengan menggunakan prekursor zink nitrat 10 mM pada variasi pH larutan 8-12. Analisis meliputi gugus fungsi, distribusi ukuran partikel, morfologi, dan kristalinitas. Hasil penelitian menunjukkan gugus fungsi hidroksil dan sulfat polisakarida berperan dalam proses reduksi kation Zn^{2+} membentuk nanopartikel ZnO sedangkan protein untuk kestabilan nano-partikel. Nanopartikel ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. masing-masing menghasilkan rata-rata ukuran partikel berkisar antara 1.396,53-3.090,50 dan 655,91-3.253,06 nm. Distribusi ukuran sudah homogen namun belum memenuhi besaran ukuran nanometer. Rata-rata ukuran partikel terkecil terdapat pada pH 10 dan 9. Kisaran % *mass* elemen Zn dan O nanopartikel ZnO biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. yang mirip standar adalah pada pH 10 yaitu 95,98% dan 4,02% sedangkan dari ekstrak *Padina* sp. pada pH 9 dengan 94,67% dan 5,33%. Struktur kristalinitas menunjukkan ZnO biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. pada pH 8-11 dan *Padina* sp. pada pH 9 hampir seluruhnya memiliki puncak dengan nilai sudut 2θ yang hampir sama, dan setelah dikonfirmasi dengan program Match! 3 menunjukkan struktur kristal ZnO wurtzit berbentuk heksagonal. Perlakuan terbaik ZnO biosintesis dari ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. adalah pada kondisi pH 10 dan 9.

KATA KUNCI: biosintesis, ekstrak *Sargassum* sp., ekstrak *Padina* sp., nanopartikel, ZnO

ABSTRACT

Biosynthesis of metal nanoparticles using seaweed became an important area in the field of nanotechnology which has economic and eco-friendly benefits. This research aimed to obtain zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) through biosynthesis of extract brown seaweed Sargassum sp. and Padina sp. using 10 mM zinc nitrate as precursor at various pH of 8-12. Analysis of ZnO NPs covered functional groups, particle size distribution, morphology, and crystallinity. The result showed that hydroxyl groups and sulfate polysaccharide played role in the formation of ZnO NPs while protein contributed on stabilizing of the nanoparticles. Analysis showed that the size of ZnO NPs biosynthesized Sargassum sp. extract was from 1,396.53 to 3,090.50 nm and 655.91 to 3,253.06 nm for Padina sp. The size qualification particle distribution was homogeneous but their size has not yet met for nanoparticles size standard. Average of the smallest particle size was found at pH 10 and 9 treatments. Distribution of Zn and O elements of ZnO biosynthesized Sargassum sp. extract which was similar to the standard was at pH 10 with 95.98% and 4.02 of % mass, while that of Padina sp. extract at pH 9 with 94.67% and 5.33% respectively. The crystallinity structure showed that ZnO biosynthesis of Sargassum sp. and Padina sp. extract performed at pH 8-11 and pH 9, respectively, had similar 2θ angle peak. A hexagonal shape of ZnO wurtzite crystalline structure has formed and it confirmed by Match! program 3. The best treatment of ZnO biosynthesis process for Sargassum sp and Padina sp. so extract was at pH 10 and 9, respectively.

Keywords: biosynthesis, Sargassum sp. extract, Padina sp. extract, nanoparticles, ZnO

PENDAHULUAN

Penelitian berbasis teknologi nano (*nanotechnology*) kini berkembang pesat dan terus dilakukan oleh para peneliti baik dari dunia akademik maupun industri. Prinsip teknologi nano adalah merekayasa sifat-sifat dan performansi material sedemikian rupa hingga menjadi lebih efektif, efisien, dan berdaya guna lebih. Nanopartikel memiliki ukuran partikel yang sangat kecil yaitu 1-100 nm sehingga nanopartikel memiliki karakteristik fisika, kimia, dan biologi yang unik, yang jauh berbeda dibandingkan dengan material ukuran besarnya. Penelitian di bidang nanoteknologi telah menunjukkan terciptanya produk-produk baru dengan kinerja yang lebih baik. Nanopartikel dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, seperti bidang kesehatan, lingkungan, pertanian, pangan, tekstil, industri kosmetik, elektronika, dan energi. Kegunaan tersebut antara lain sebagai antibakteri, detektor, katalis dan zat pelapis pada permukaan (Ristian, 2013).

Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dengan tiga metode yaitu kimia (*bottom-up*), fisika (*top-down*), dan biologi (*biosynthesis*). Dari ketiga metode tersebut, biosintesis dapat menjadi alternatif produksi nanopartikel yang ramah lingkungan (*green synthesis*). Biosintesis nanopartikel menggunakan rumput laut telah banyak dikembangkan saat ini, karena kandungan fitokimia termasuk hidroksil, karboksil, dan kelompok fungsional amino dapat menyediakan logam-reduktor yang efektif maupun sebagai agen pengikat untuk memberikan lapisan yang kuat pada nanopartikel logam dalam satu langkah. Unsur logam yang salah satunya terdapat dalam rumput laut adalah zink (Zn). Jumlah unsur Zn ini dalam rumput laut berbeda-beda untuk tiap jenis dan lokasi tumbuh rumput laut. Hasil penelitian Krishnaiah, Sarbatly, Prasad, dan Bono (2008) dan Manivannan, Devi, Thirumaran, dan Anantharaman (2008) menunjukkan kadar Zn rumput laut coklat (*Turbinaria ornata*, *Padina gymnospora*, dan *Sargassum* sp.) berkisar antara 0,34-1,3 mg/kg.

Hasil penelitian mengenai biosintesis nanopartikel ZnO dari rumput laut telah banyak dipublikasikan pada skala internasional. Azizi, Mansor, Farideh, dan Rosfarizan, (2014) melaporkan penggunaan rumput laut coklat *Sargassum muticum* dalam biosintesis nanopartikel ZnO. Nagarajan & Kuppusamy (2013) melakukan penelitian sintesis ZnO dari rumput laut hijau *Caulerpa peltata*, rumput laut merah *Hypnea valencia*, dan rumput laut coklat *Sargassum myriocystum*. Penelitian serupa juga telah dilakukan

oleh Purkait, Jagannath, Saikat, dan Mouha (2015); Zelechowska (2014); Ashajyothi (2014); Jegan Ramasubbu, Karunakaran, dan Vasanthkumar (2012).

Nanopartikel ZnO mempunyai aktivitas sebagai semikonduktor, anti bakteri, anti jamur, pembalut luka, penyaring sinar UV, dan agen fotokimia dan katalitik sehingga dapat diaplikasikan pada bidang biologi, biomedis, farmasi, kosmetik dan lain sebagainya (Nagajyothi et al., 2013). ZnO juga memiliki indeks bias, energi ikat, dan konduktivitas termal yang tinggi. Telah dipelajari bahwa nano ZnO menawarkan kinerja yang lebih baik dibandingkan dengan ukuran *bulk* (Sholehah, 2015). Zink (Zn) merupakan elemen penting untuk kesehatan kita dan nanopartikel ZnO juga memiliki biokompatibilitas yang baik untuk sel manusia. ZnO juga telah terdaftar sebagai bahan yang aman digunakan oleh US *Food and Drug Administration* (FDA) (Perwitasari, Aminatun, & Sumarsih, 2012).

Di Indonesia penelitian mengenai biosintesis nanopartikel ZnO menggunakan rumput laut belum banyak dilakukan. Dengan kelimpahan rumput laut baik jenis dan jumlahnya serta telah diketahui luasnya manfaat nanopartikel ZnO pada bidang pangan dan non pangan maka dilakukan penelitian dengan tujuan mendapatkan nanopartikel ZnO dari biosintesis ekstrak rumput laut coklat *Sargassum* sp. dan *Padina* sp.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah rumput laut coklat *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dari perairan Binuangeun, Banten Selatan. Bahan kimia yang digunakan adalah $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck), NaOH (Merck), dan HCl (Merck). Sedangkan bahan kimia analisis yaitu ZnO standar (Sigma aldrich), KBr (Merck), dan etanol (Merck).

Peralatan yang digunakan adalah *hammer mill*, *hot plate* (Labinco LD-844), *freeze dryer* (Christ Beta 2-8 LD plus), type pH meter-009(I), *oven vacuum* (Shellab), dan *furnace* (Thermo Scientific F47920). Peralatan analisis meliputi: instrumentasi *Fourier Transform Infrared spectroscopy/FT-IR* (Spectrophotometers Perkin Elmer) menganalisis gugus fungsi, *Particle Size Analyzer/PSA* (*Beckman Coulter*) mengukur distribusi ukuran partikel, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy/SEM-EDS* (Jeol) menganalisis morfologi, dan *X-ray Diffraction/XRD* (Shimadzu XRD-7000 Maxima) menganalisis kristalinitas.

Metode

Biosintesis ZnO menggunakan ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp.

Tahap preparasi bahan baku sebagai berikut: *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dicuci dengan air laut lalu dibilas dengan air tawar dan dimasukkan ke *coolbox* yang diberi hancuran es lalu dibawa ke Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan, Jakarta. *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dicuci kembali dengan air tawar dan dikering-anginkan selama satu minggu sampai memiliki kadar air sekitar 12-17% (bk). *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. kering selanjutnya digiling hingga menjadi tepung untuk memudahkan ekstraksi.

Selanjutnya dilakukan biosintesis nanopartikel ZnO sebagai berikut:

Tepung *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. masing-masing sebanyak 1 g ditambahkan 100 mL *ultrapure* (type 1) *water* dan dipanaskan pada 100 °C selama 25 menit. Saat ekstraksi digunakan media air deionisasi dengan tujuan menarik senyawa polar yang terkandung dalam *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. Larutan kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No. 41 dan filtrat (ekstrak) ditampung dalam wadah. Sebagian ekstrak dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer* untuk dianalisis gugus fungsi dan ekstrak lainnya disimpan pada tempat penyimpanan sampel bersuhu 4 °C untuk dipreparasi lebih lanjut (Nagarajan & Kuppasamy, 2013);

Sebanyak 5 mL ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp., masing-masing ditambahkan 95 mL larutan *zink nitrat* 10 mM dan diaduk kemudian larutan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 5-10 menit. Tiap-tiap larutan *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dibuat sebanyak lima dengan variasi pH 8, 9, 10, 11, dan 12 menggunakan larutan NaOH 0,1 M dan diaduk selama 1 jam (Nagarajan & Kuppasamy, 2013; Sangeetha & Kumarghru, 2013);

Pemurnian nanopartikel ZnO dilakukan dengan menyaring filtrat sehingga diperoleh endapan putih. Endapan tersebut kemudian dicuci menggunakan air deionisasi sebanyak tiga kali. Endapan kemudian dikeringkan dengan *oven vacuum* pada suhu 100 °C semalam, dan dilanjutkan proses kalsinasi pada suhu 450 °C selama 4 jam (Nagarajan & Kuppasamy, 2013; Sangeetha & Kumarghru, 2013).

Karakteristik seng oksida (ZnO)

Analisis karakteristik seng oksida (ZnO) meliputi gugus fungsi menggunakan instrumen FT-IR (ASTM, 2010), distribusi ukuran partikel menggunakan instrumen PSA (ASTM, 2007), morfologi permukaan

ZnO menggunakan instrumen SEM-EDS (ASTM, 2012) dan struktur kristal menggunakan instrumen XRD (ASTM, 2013).

Berdasarkan Nurmawati (2007) lebar puncak pada setengah tinggi puncak maksimum (FWHM/*full width at half maximum*) dapat dihitung dengan menggunakan rumus:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$$

dengan:

β = FWHM (derajat)

$2\theta_1$ dan $2\theta_2$ = jarak antara dua titik yang memiliki nilai setengah dari puncak tertinggi

Nilai FWHM tersebut selanjutnya digunakan untuk menentukan ukuran kristal suatu sampel dengan persamaan Debye Scherrer (Nagarajan & Kuppasamy, 2013):

$$D = k.\lambda/\beta. \cos \theta$$

dengan:

D = ukuran kristal

k = konstanta 0,7 – 1,7 tergantung bentuk kristal dan indeks miller

λ = panjang gelombang

β = FWHM (radian)

θ = sudut difraksi sinar-X pada puncak tertinggi (radian)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Nanopartikel ZnO yang dihasilkan dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dengan variasi pH larutan berwarna putih pucat (*pale white*) (Gambar 1). Bobot ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. berkisar antara 1,19-1,79 g/g ekstrak *Sargassum* sp. dan dari ekstrak *Padina* sp. berkisar antara 0,01-0,02 g/g ekstrak *Padina* sp. Perbedaan rendemen ini dikarenakan kandungan sulfat polisakarida pada *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. Jayaraman, Sigamani, Venkatachalam, dan Ramamurthy (2016) menyatakan kadar polisakarida pada *Sargassum wightii* dan *Padina tetratomatica* adalah sebesar 15,64 dan 15,16% sedangkan sulfat polisakarida masing-masing 127 dan 68 µg/mL.

Namun nanopartikel ZnO biosintesis dari ekstrak *Padina* sp. tidak terbentuk pada pH 10 dan 12. Menurut Sholehah (2015) saat pH tinggi penambahan larutan NaOH yang banyak, mengakibatkan terjadinya coverage pertumbuhan nanopartikel ZnO yang melebihi substratnya.



Gambar 1. ZnO yang dihasilkan
Figure 1. ZnO produced

Gugus fungsi ekstrak *Sargassum* sp., *Padina* sp., dan ZnO

Hasil analisis Gugus fungsi ekstrak *Sargassum* sp., *Padina* sp., dan ZnO dapat dilihat pada Gambar 2(a-c). Interaksi yang terjadi antara ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dengan larutan prekursor dalam membentuk nanopartikel dapat terlihat dari perubahan puncak spektra FTIR baik berupa pergeseran bilangan gelombang maupun penurunan atau kenaikan intensitas. Hal tersebut dapat digunakan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang berperan dalam proses reduksi kation Zn^{2+} .

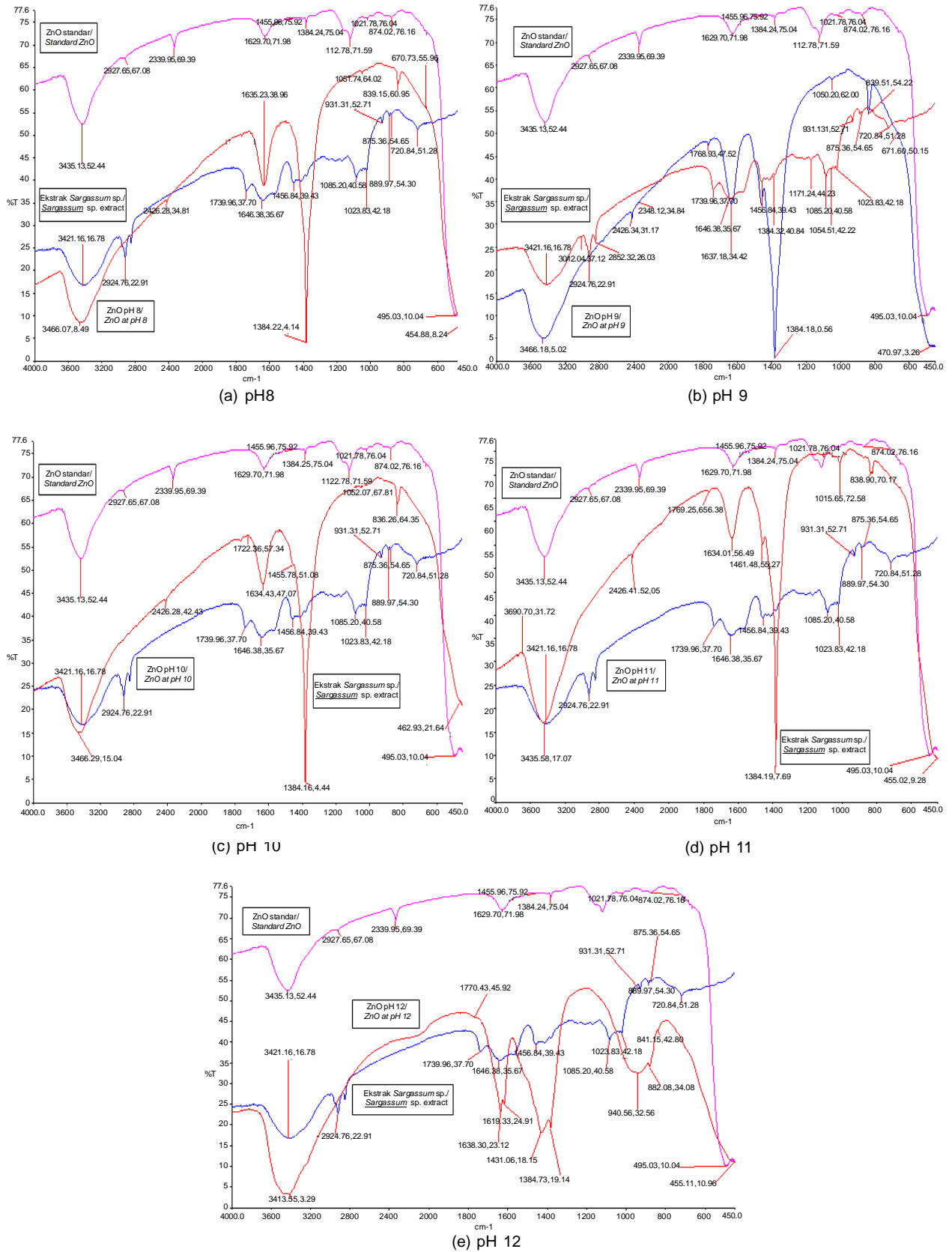
Berdasarkan Gambar 2(a-c), spektra FTIR ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. menunjukkan munculnya puncak-puncak karakteristik gugus fungsional tertentu. Pada ekstrak *Sargassum* sp. terlihat intensitas melebar pada pita panjang gelombang $3.421,16\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan *stretching* gugus fungsi O-H atau hidroksil. Pita panjang gelombang $2.924,76\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan *stretching* gugus fungsi C-H. Pita panjang gelombang $1.739,96\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan *stretching* C=O atau asam karboksilat, $1.646,38\text{ cm}^{-1}$ vibrasi *stretching* gugus (NH)C=O, $1.456,84\text{ cm}^{-1}$ gugus fungsi C-C dari cincin aromatik dengan intensitas sedang sampai lemah. Puncak yang tajam di $1.085,20\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus C-O-C, C-O polisakarida. Sedangkan pada ekstrak *Padina* sp. terlihat intensitas melebar pada pita panjang gelombang $3.428,18\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan *stretching* gugus fungsi O-H atau hidroksil. Pita panjang gelombang $2.925,02\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan *stretching* gugus fungsi C-H, $1.623,31\text{ cm}^{-1}$ vibrasi *stretching* gugus (NH)C=O, $1.435,95\text{ cm}^{-1}$ gugus fungsi C-C dari cincin aromatik dengan intensitas sedang sampai lemah. Pita panjang gelombang $1.248,52\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan simetris dari vibrasi *stretching* gugus sulfat ester. Pita panjang gelombang $837,31\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus sulfat

polisakarida, spektra dari ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. yang diperoleh dari hasil penelitian ini sesuai dengan Azizi et al. (2014), dan Nagarajan & Kuppusamy (2013).

Spektra FTIR ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. tampak ada perbedaan intensitas maupun lebar puncak setelah ekstrak berinteraksi dengan larutan prekursor zink nitrat. Pada ekstrak *Sargassum* sp. perubahan terjadi di pita panjang gelombang $3.421,16$; $1.646,38$; dan $1.456,84$. Sedangkan pada ekstrak *Padina* sp. di $3.428,18$; $1.623,31$; dan $1.435,95$. Menurut Pongpiachan (2014); Sakthivel, Deivasigamani, Rajasekar, Kumaran, dan Alagappan (2015) intensitas pita panjang gelombang $3.200\text{-}3.600\text{ cm}^{-1}$ mengalami perubahan setelah proses reduksi kation Zn^{2+} yang menunjukkan adanya keterlibatan gugus fungsi O-H dalam proses reduksi. Pergeseran pita panjang gelombang $1630\text{-}1.647,93\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan getaran peregangan (*stretching*) gugus fungsional (NH)C=O yang merupakan karakteristik protein (Azizi et al., 2014). Hal tersebut menunjukkan gugus fungsi (NH) C=O dengan bentuk peptida siklik terlibat dalam menstabilkan nanopartikel (Azizi et al., 2014). Peletiri Matur, Ihongbe, dan Okoye (2012) juga melaporkan bahwa protein terlibat dalam proses reduksi Zn^{2+} menjadi ZnO^0 dengan berfungsi sebagai *capping agent* dalam sintesis nanopartikel ZnO. Munculnya bilangan gelombang $1.345\text{-}1.384\text{ cm}^{-1}$ pada nanopartikel ZnO dari ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. menunjukkan banyak gugus fungsi N-O yang diduga berasal dari prekursor $ZnNO_3$ (Pongpiachan, 2014). Gambaran detail spektra FTIR ekstrak *Sargassum* sp., *Padina* sp., dan ZnO yang dihasilkan dari biosintesis pada variasi pH dapat dilihat pada Tabel 1a dan 1b.

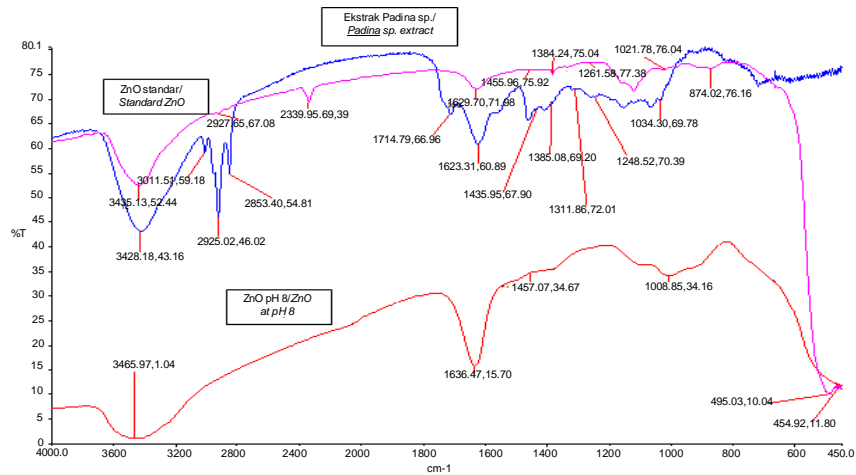
Perubahan-perubahan intensitas dan lebar puncak yang terjadi menunjukkan keterlibatan kelompok sulfat dan hidroksil pada pembentukan nanopartikel. Ikatan-ikatan di atas umumnya terjadi pada polisakarida yang

Ekstrak *Sargassum* sp.

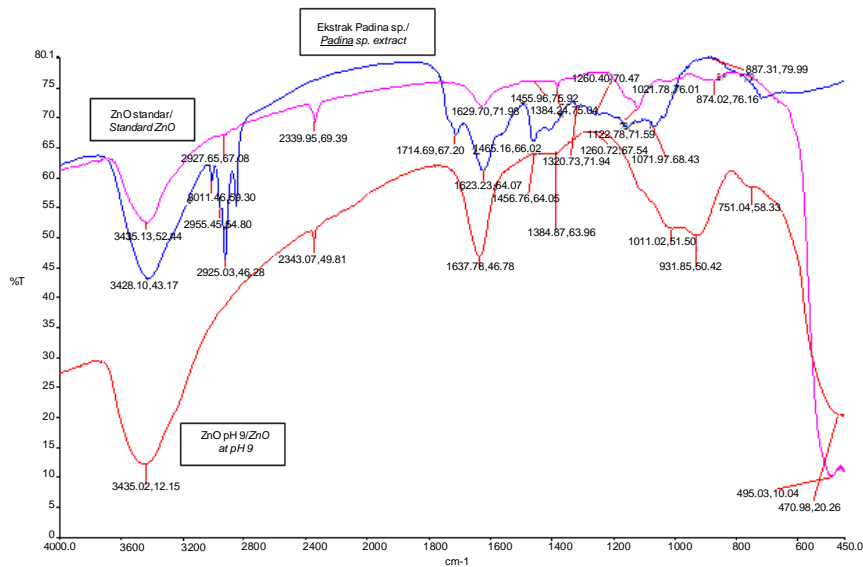


Gambar 2a. Gugus fungsi ekstrak *Sargassum* sp. (a-e)
 Figure 2a. Functional groups of *Sargassum* sp. extract (a-e)

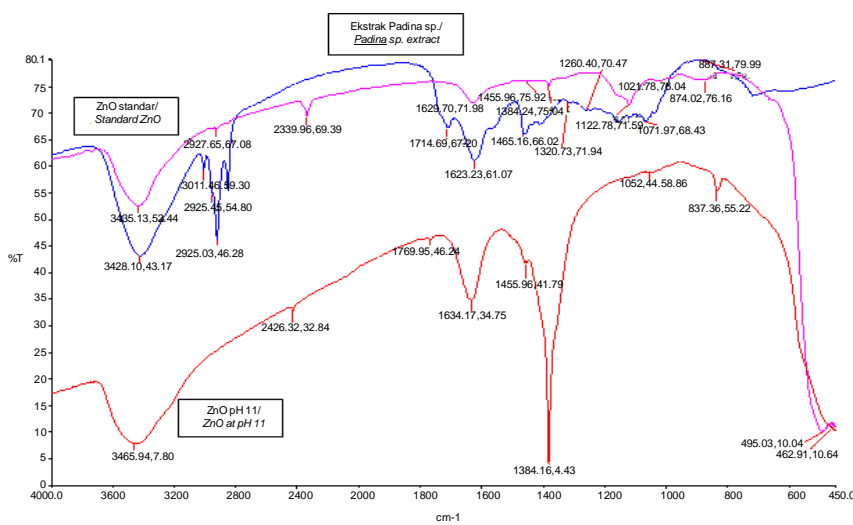
Ekstrak *Padina sp./Padina sp. extract*



(a) pH 8



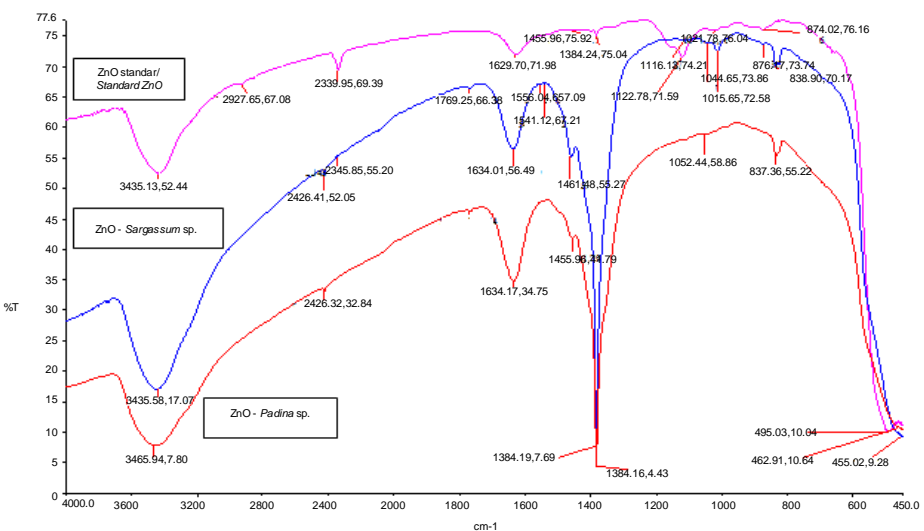
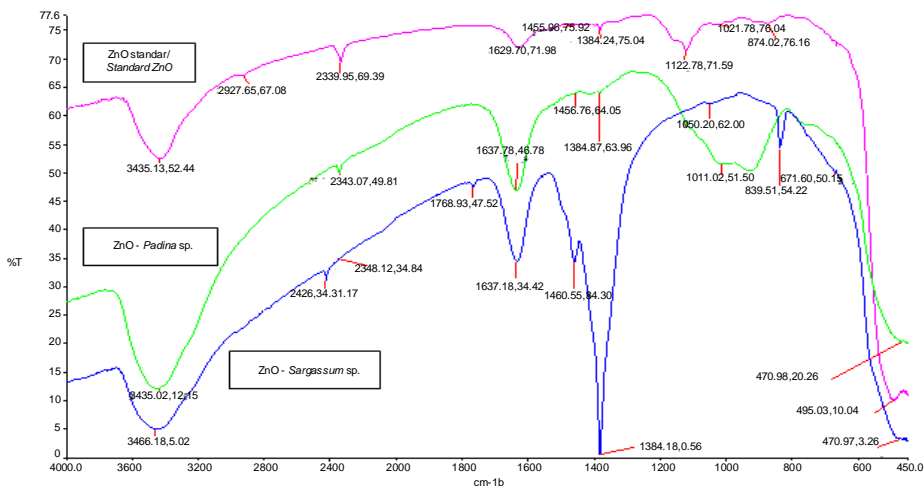
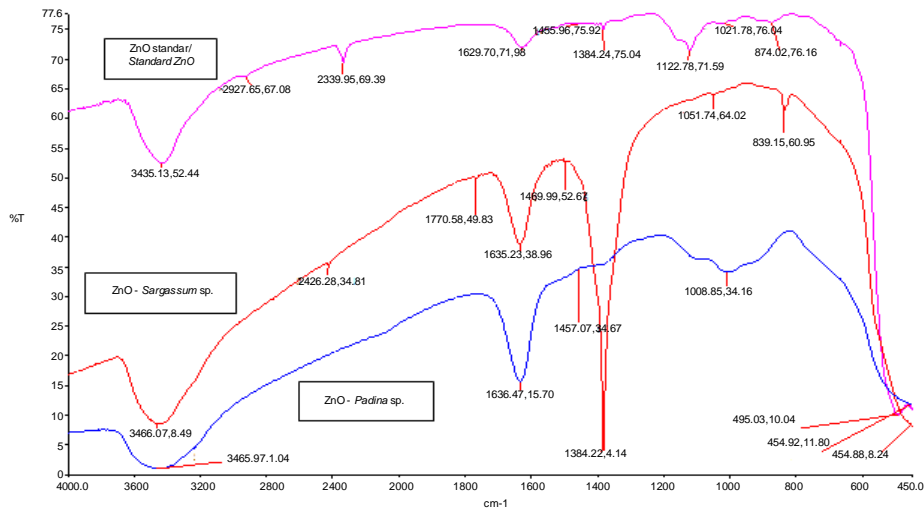
(b) pH 9



(c) pH 11

Ket/Note: ZnO tidak terbentuk pada pH 10 dan 12/ZnO was not formed at pH 10 and 12

Gambar 2b. Gugus fungsi ekstrak *Padina sp.* (a-c)
Figure 2b. Functional groups of *Padina sp. extract* (a-c)



Gambar 2c. Gugus fungsi ZnO - Sargassum sp. dan ZnO - Padina sp. yang dihasilkan pada variasi pH yang sama dengan ZnO standar

Figure 2c. Functional groups of ZnO - Sargassum sp. and ZnO - Padina sp. that produced at the same pH with ZnO standard

Tabel 1a. Absorbansi spektra (cm⁻¹) ekstrak *Sargassum* sp., dan ZnO pada variasi pH/
 Table 1a. Spectrum (cm⁻¹) of *Sargassum* sp. extracts and ZnO at various pH

Literatur Gugus Fungsil Functional groups from References	Ekstrak <i>Sargassum</i> sp./ extract	ZnO Standar/ Standard ZnO	ZnO pada pH/ZnO at various pH					Vibrasi gugus fungsil/ Vibration of functional groups
			8	9	10	11	12	
3.422,11; 3.200-3.600 (Pongpiachan, 2014; Sakthivel et al., 2015)	3,421.16	3,435.13	3,466.07	3,466.18	3,466.29	3,421.16	3,41355	O-H stretching/Stretching O-H
2.926,24; 2.850-3000 (Nagajyothi et al.,2013; Pongpiachan, S., 2014)	2,924.76	2,927.65						C-H stretching kuat/Good stretching C-H
1736 (Nagarajan & Kuppusamy, 2013)	1,739.96							Karbonil C=O stretching kuat/Good stretching C=O Carbonyl
1.630-1.647,93 (Azizi et al., 2014)	1,646.38	1,629.70	1,635.23	1,637.18	1,634.43	1,634.01	1,638.30	(NH)C=O stretching/(NH)C=O stretching
1.400-1.600 (Pongpiachan, 2014)	1,456.84	1,455.96						Aromatik C=C/C=C aromatic
1.345-1.385 (Pongpiachan, 2014)		1,384.24	1,384.22	1,384.18	1,381.16	1,384.9	1,384.73	Nitro N-O stretching/Nitro N-O stretching
1.040,70-1.117,81 (Sakthivel et al., 2015)	1,085.20	1,021.87	1,051.74	1,050.20	1,052.07	1,015.05		C-O-C, C-O polisakarida/Polysaccharides C-O-C, C-O
930,0 (Christiaen & Bodard, 1983)	931.31						940.56	C-O-C bridge/Bridge of C-O-C
800-850; 804-871 (Barros et al., 2013; Pereira et al., 2009)		874.02	839.15	839.51	836.26	838.90	841.15	Gugus Sulfat polisakarida/Sulfate group polysaccharides
430,0-442,0 (Azizi et al., 2014; Nagarajan & Kuppusamy, 2013)		495.03	454.88	470.97	462.93	455.02	455.11	Pita penyerapan ZnO/Band of ZnO absorbance

Tabel 1b. Absorbansi spektra (cm⁻¹) ekstrak *Padina* sp., dan ZnO pada variasi pH/
 Table 1b. Spectrum (cm⁻¹) of *Padina* sp. extracts and ZnO at various pH

Literatur Gugus Fungsi/ Functional groups from References	Ekstrak <i>Padina</i> sp./ <i>Padina</i> sp. extract	ZnO pada pH/ ZnO at various pH				Vibrasi gugus fungsi/ Vibration of functional groups
		ZnO standar/ Standard ZnO	8	9	11	
3.422,11; 3.200-3.600 (Sakthivel et al., 2015; Pongpiachan, 2014)	3,428.18	3,435.13	3,465.97	3,466.02	3,465.94	O-H stretching/ Stretching O-H
2.926,24 (Nagajyothi et al., 2013; Pongpiachan, 2014)	2,925.02	2,927.65		3,435.02		C-H stretching kuat/Strong stretching of C-H
1.630-1.647,93 (Azizi et al., 2014)	1,623.31	1,629.70	1,636.47	1,637.78	1,634.17	(NH)C=O stretching /Stretching (NH)C=O
1.400-1.600 (Pongpiachan, 2014)	1,435.95	1,455.96	1,457.07	1,456.76	1,455.96	Aromatik C=C/C=C aromatic
1.345-1.385 (Pongpiachan, 2014)	1,385.08	1,384.24		1,384.87	1,384.16	Nitro N-O stretching/ Nitro N-O stretching
1.258,0 (Melo, Feitosa, Freitas, & de Paula, 2002)	1,248.52	1,261.58				S=O gugus sulfat ester/S=O ester Sulfhate group
1.000-1.300 (Pongpiachan, 2014)	1,035.00	1,021.87	1,008.85	1,011.02	1,052.44	Eter C-O stretching/ Eter C-O stretching
930,0 (Christiaen & Bodard, 1983)				931.85		C-O-C bridge/Bridge C-O-C
800-850; 804-871 (Barros et al., 2013; Pereira et al., 2009)	837.31	874.02			837.36	Gugus Sulfat polisakarida/Sulfhate group polysaccharide
441,0-442,0 (Azizi et al., 2014; Nagarajan & Kuppasamy, 2013)		495.03	454.92	470.98	462.91	pita penyerapan ZnO/Band of ZnO absorbance

Ket/Note: ZnO tidak terbentuk pada pH 10 dan 12/ZnO was not formed at pH 10 and 12

menunjukkan keikutsertaan polisakarida sulfat dalam sintesis nano partikel ZnO (Azizi et al., 2014). Ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp memiliki gugus fungsi hidroksi dan karbonil. Menurut Tiwari dan Declan (2015) gugus fungsi ini berperan sebagai ligan yang mendonorkan pasangan elektron bebas ke orbital Zn^{2+} kemudian Zn^{2+} dan gugus polar tersebut membentuk senyawa kompleks dalam *template* yang berukuran nano. Senyawa kompleks terbentuk melalui ikatan kovalen koordinasi antara ligan dengan logam. Ligan akan menyumbangkan pasangan elektron bebas ke ion logam yang menyediakan orbital kosong. Ion logam bertindak sebagai asam Lewis sedangkan ligan sebagai basa Lewis. Senyawa kompleks yang terbentuk memiliki efek kelat yang lebih stabil. Nanopartikel ZnO terbentuk setelah proses kalsinasi. Namun mekanisme dalam pembentukan ZnO nanopartikel melalui metode *green synthesis* belum dapat dikonfirmasi secara pasti.

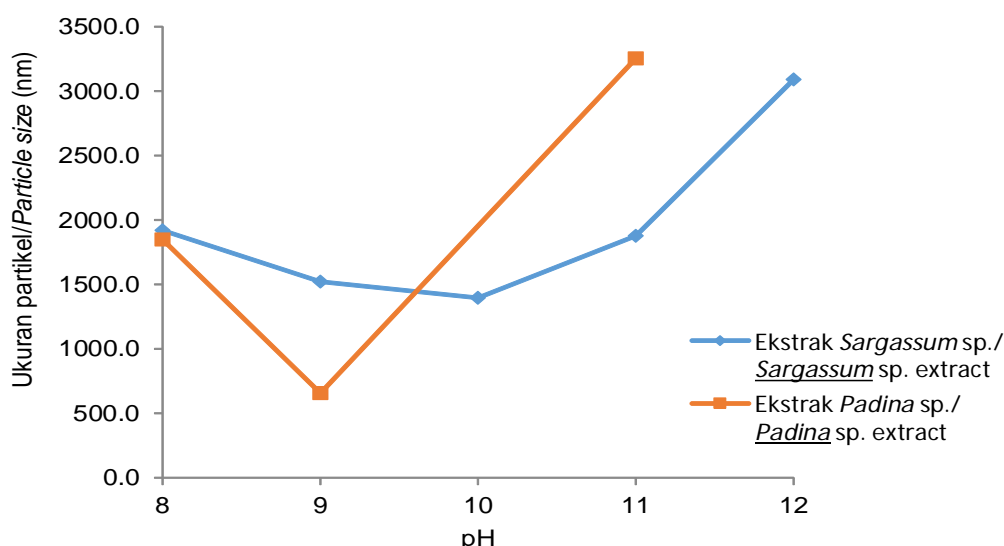
Azizi et al. (2014) menemukan bahwa bahan aktif dalam *S. muticum* seperti amino, sulfat, karboksil, dan gugus hidroksil berperan dalam keseluruhan proses biosintesis yang terjadi. Nagarajan & Kuppusamy (2013) menyatakan bahwa fitokimia terlarut dalam *S. myriocystum* seperti asam alginat, asam asorbat, protein, karbohidrat, flavanoid, tanin, manitol, dan lemak berperan sebagai agen pereduksi dan penstabil dalam pembentukan nanopartikel ZnO. Visinescu, Greta, Alina, & Oana (2012) menyatakan sifat unik dari polisakarida jenis alginat adalah kemampuannya mengikat kation divalent atau trivalen.

Kemampuan ini sering disebut sebagai model “egg-box”. Kation terikat pada sisi negatif molekul alginat yaitu gugus karboksil berikatan elektrostatis dengan logam dan membentuk pola *cross-linking*. Alginat diketahui memiliki gugus karboksil dalam jumlah yang berlimpah sehingga dapat membentuk interaksi koordinasi dengan ion logam dan berperan sebagai tempat terjadinya nukleasi dalam pembentukan nanopartikel.

Spektrum FTIR untuk ZnO dari hasil penelitian sebelumnya adalah 441 cm^{-1} (Azizi et al., 2014), 442 cm^{-1} (Nagarajan & Kuppusamy, 2013), $486,06\text{ cm}^{-1}$ (Ehsan & Sajjad, 2017), 528 cm^{-1} (Selvarajan & Mohanasrinivasan, 2013), dan $620,93\text{ cm}^{-1}$ (Kumar & Rani, 2013). Hasil analisis gugus fungsi menunjukkan pita penyerapan ZnO biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. yang mendekati ZnO standar tidak ditemukan pada seluruh sampel namun pita penyerapan ZnO sudah berada pada kisaran nilai spektrum ZnO dari penelitian yang sudah dilakukan. Langkah selanjutnya untuk memastikan ZnO NPs secara kualitatif dilakukan analisis pola difraksi menggunakan instrumen XRD.

Distribusi ukuran partikel ZnO

Analisa distribusi ukuran partikel dilakukan menggunakan pelarut etanol. Hasil ukuran partikel ZnO dapat dilihat pada Gambar 3. Ukuran partikel ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dengan prekursor $ZnNO_3$ pada variasi pH larutan 8-12 rata-rata berkisar antara 1.396,33-3.090,50 nm. Distribusi ukuran sudah



Ket/Note : ZnO - ekstrak *Padina* sp. tidak terbentuk pada pH 10 dan 12. Pengukuran dilakukan dengan 10x ulangan/
ZnO - extract Padina sp. was not formed at pH 10 and 12. Measurement was conducted in 10 replicates

Gambar 3. Ukuran partikel ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dengan variasi pH
 Figure 3. Particle size of ZnO from biosynthesized *Sargassum* sp. and *Padina* sp. extracts at various pH

homogen namun belum memenuhi besaran ukuran nano (1-100 nm). Rata-rata ukuran partikel ZnO terkecil pada variasi pH 10. Sedangkan ukuran partikel produk ZnO dari biosintesis ekstrak *Padina* sp. rata-rata berkisar antara 655,91-3.253,06 nm. Distribusi ukuran sudah homogen namun belum memenuhi besaran ukuran nano. Rata-rata ukuran partikel ZnO terkecil pada variasi pH 9.

Berdasarkan hasil ukuran partikel yang diperoleh diketahui sistem koloid nanopartikel ZnO cenderung kurang stabil sehingga ukuran rata-rata nanopartikel ZnO dengan konsentrasi ekstrak 5% (v/v) dan variasi pH yang terbentuk belum berukuran nano. Hal ini diduga karena efektivitas *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. yang berperan sebagai agen penstabil masih rendah. Menurut Dumur et al. (2011) diperlukan penstabil kuat untuk dapat mencegah agregasi yang dapat membatasi pertumbuhan kluster sehingga kluster Zn^o yang terbentuk tidak tumbuh menjadi ukuran lebih besar dan tetap berukuran nano.

Ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. berperan juga sebagai agen pereduksi untuk memerangkap prekursor zink nitrat. Setelah kation Zn²⁺ tereduksi menjadi logam yang bermuatan nol maka senyawa ekstrak berada di sekeliling permukaan nanopartikel yang terbentuk. Ketika logam zink masih bermuatan positif atau belum tereduksi, ukuran partikelnya berada dalam skala angstrom dan senyawa ekstrak sebagai zat pemerangkap ukurannya lebih dominan dibandingkan kation tersebut sehingga ukuran partikel yang dihasilkan mengikuti ukuran senyawa ekstrak. Foliatini, Yulizar, dan Hafizah (2015) menyatakan ukuran ZnO yang dihasilkan sangat bergantung pada ukuran *template* yang mengelilingi permukaan nanopartikel.

Seiring dengan berjalannya waktu reaksi reduksi terjadi semakin banyak sehingga antar partikel mengalami penggabungan dan menghasilkan ukuran partikel yang semakin besar. Kecenderungan partikel untuk beragregasi disebabkan oleh efek gerak brown atau gerakan terus menerus partikel yang terjadi dalam larutan. Kecenderungan ini menyebabkan diameter partikel tidak seragam. Agregasi nanopartikel terjadi melalui dua tahapan yaitu tahap pertama partikel saling mendekat dan saling bertumbuk satu sama lain dan tahap kedua partikel yang bertumbuk saling melekat satu sama lain (Masakke, Sulfikar, & Muhaedah, 2015).

Ukuran partikel terkecil ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. yang dihasilkan dari penelitian ini terdapat pada perlakuan pH larutan 10 dan 9 meskipun ukuran tersebut tidak memenuhi kategori ukuran nano. Nagarajan & Kuppusamy (2013) menyatakan pada pH rendah agregasi nanopartikel ZnO mengarah pada pembentukan nanopartikel yang

lebih besar di sekitaran nukleasi. Hasil penelitian Nagarajan & Kuppusamy (2013) dalam sintesis ZnO menggunakan ekstrak *Sargassum myriocystum* 5% (v/v) dan prekursor zink nitrat 1 mM menghasilkan ukuran partikel 36 nm pada pH 8. Menurut Mata et al. (2009) pH yang lebih tinggi menyebabkan kemampuan reduksi juga menjadi lebih tinggi. Sebagaimana dilaporkan proses reduksi terjadi pada dua tahap dengan pH optimum yaitu 4-9 dan serapan maksimum terjadi pada pH 7. Selama biosintesis berlangsung, proses dikontrol oleh pH larutan. pH mempengaruhi ukuran partikel yang dihasilkan. Kemampuan berbagai gugus fungsi untuk mereduksi berkurang dengan adanya konsentrasi H⁺ yang tinggi pada kondisi pH rendah. Namun saat pH ditingkatkan kemampuan berbagai gugus fungsi sebagai pereduksi meningkat sehingga meningkatkan kestabilan serta mencegah terjadinya aglomerasi seiring dengan meningkatnya ion OH⁻ (Sharma, Sharma, & Sharma, 2015). Saat suplai NaOH yang lebih banyak (pH tinggi), sebagai agen pereaksi pembentuk ZnO dari ion prekursor Zn²⁺ juga memberikan efek terhadap *coverage* pertumbuhan nanopartikel ZnO di atas substrat (Sholehah, 2015).

Dengan bertambahnya ion OH⁻, Zn²⁺ akan membentuk Zn(OH)₂ dan ZnO₂²⁻ yang nantinya berubah menjadi ZnO seiring dengan adanya pemanasan. Selanjutnya presipitat/nuklei ZnO yang terdapat dalam larutan tumbuh menjadi kristal dengan ukuran lebih besar melalui proses kristalisasi. Seiring dengan berjalannya waktu, molekul Zn²⁺ bereaksi dan terkonsumsi sampai habis dan menghasilkan populasi nuklei ZnO lebih banyak (Wang et al., 2006). Di sisi lain, kehadiran suplai nuklei yang bertambah banyak tersebut menghasilkan pertumbuhan partikel pada sumbu vertikal hingga mengakibatkan diameter individual masing-masing partikel menjadi lebih kecil. NaOH memberikan kontribusi lebih besar saat proses hidrolisis (Sholehah, 2015). Menurut Vernardou et al. (2006), efek morfologi ZnO yang tumbuh di atas substrat dalam sistem *aqueous chemical growth* sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Kenaikan pH larutan dapat mengubah struktur. Pada pH yang lebih tinggi, ZnO akan membentuk struktur *nanoflower* dan pada pH lebih rendah, cenderung membentuk *nanorods*. Namun Bian, Mudunkotuwa, Rupasinghe, dan Grassian (2011) menyatakan ketidaklarutan ZnO dalam larutan *aqueous* diketahui terjadi pada kisaran pH yang luas. Selain pH larutan reaksi, pembentukan nanopartikel dipengaruhi oleh beberapa faktor lainnya yaitu konsentrasi rumput laut, konsentrasi garam logam (prekursor), waktu reaksi, dan suhu. Menurut Fawcett, Verduin, Shah, Sharma, & Poinern (2017) selain pH, faktor lain yang mempengaruhi ukuran partikel ZnO adalah suhu reaksi saat proses

biosintesis berlangsung. Pengontrolan terhadap faktor-faktor tersebut menentukan kualitas, ukuran, dan bentuk nanopartikel hasil biosintesis (Shah, Fawcett, Sharma, Tripathy, & Poinern, 2015). Ukuran partikel merupakan karakteristik paling penting dalam sistem nanopartikel karena menentukan distribusi in vivo, toksisitas, dan kemampuan target. Selain itu ukuran partikel mempengaruhi *drug loading*, *drug release*, dan kestabilan sistem nanopartikel (Mohanraj & Cheng, 2007).

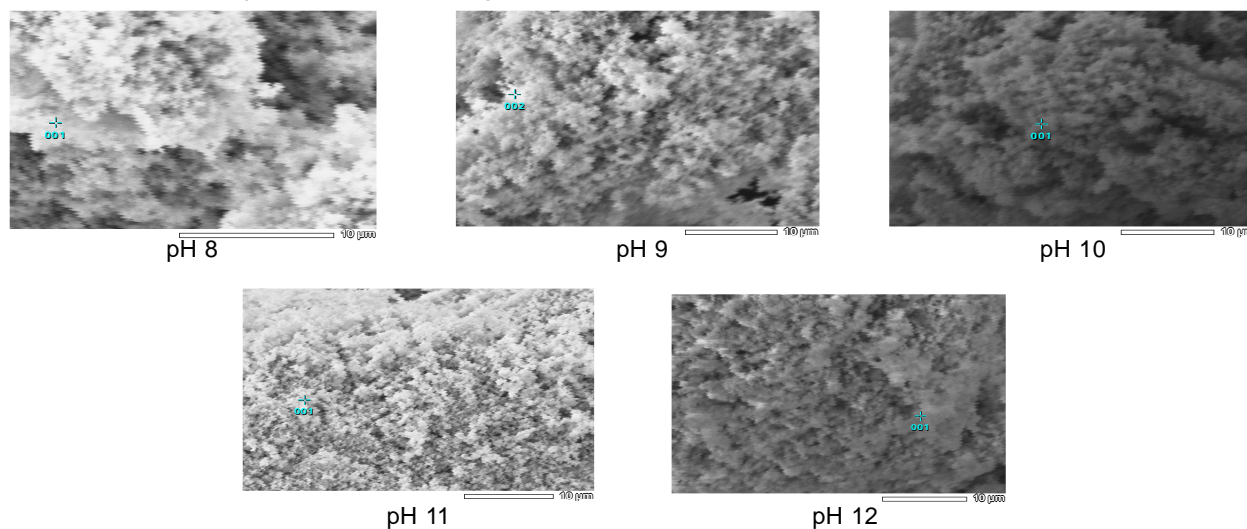
Morfologi permukaan ZnO

Pengamatan SEM telah dilakukan namun karena keterbatasan deteksi yang dimiliki oleh alat pencitraan, sampel ZnO hanya bisa dilakukan pada perbesaran sampai 3.000x dan foto yang dihasilkan juga tidak maksimal (Gambar 4). Dari Gambar tersebut keseluruhan sampel dapat dikatakan berbentuk *spherical* namun tidak seragam dan celah antar partikel tidak dapat terlihat jelas. Ketidakteraturan bentuk tersebut diduga terjadi karena adanya

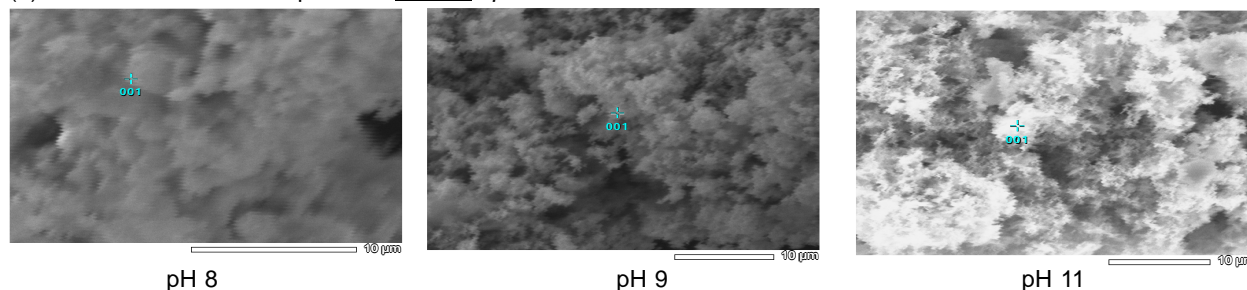
aglomerasi di antara partikel-partikel ZnO (Gunalan, Sivaraj, & Rajendran, 2011). Aglomerasi tersebut dikarenakan pengaruh polaritas, daya elektrostatis ZnO, dan energi yang besar di permukaan sampel yang biasa terjadi ketika proses sintesis berlangsung (Azizi et al. 2014; Elumalai & Velmurugan, 2015; Zhang et al., 2002). Aglomerasi juga dapat terjadi karena masih banyak senyawa-senyawa kimia yang terkandung dalam ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. yang ikut berperan sebagai pemerangkap (*template*) untuk prekursor zink nitrat. Faktor lain yang juga mempengaruhi morfologi ZnO yang terbentuk adalah suhu reaksi saat biosintesis berlangsung (Fawcett et al., 2017).

Analisis selanjutnya dilakukan dengan instrumen EDS. Hasil analisis ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. dibandingkan dengan ZnO standar. Hasil analisis dapat dilihat pada Tabel 2. Tabel tersebut menunjukkan nilai persen massa dan persen atom Zn dan O yang mendekati standar ZnO adalah ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum*

(a) ZnO - ekstrak *Sargassum* sp./ZnO - *Sargassum* sp. extract



(b) ZnO - ekstrak *Padina* sp./ZnO - *Padina* sp. extract



Gambar 4. Hasil analisis SEM perbesaran 3.000x untuk ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. (a) dan *Padina* sp. (b) dengan variasi pH

Figure 4. SEM analysis of ZnO 3000x scale of biosynthesized (a) *Sargassum* sp. and (b) *Padina* sp. extracts at various pH

Tabel 2. Hasil analisis EDS standar ZnO dan biosintesis ZnO
 Table 2. EDS Analysis of ZnO standard and ZnO biosynthesized

Perlakuan/ Treatment	Sampel/Sample					
	Standar ZnO / ZnO Standard		Ekstrak <i>Sargassum</i> sp./ <i>Sargassum</i> sp. Extract		Ekstrak <i>Padina</i> sp./ <i>Padina</i> sp. Extract	
	Elemen/Element					
	% Massa	% Atom	% Massa	% Atom	% Massa	% Atom
	Zn 91.09	Zn 71.46				
	O 8.91	O 28.54				
pH 8			Zn 60.07	Zn 26.91	Zn 82.68	Zn 53.88
			O 39.93	O 73.09	O 17.32	O 46.12
pH 9			Zn 79.15	Zn 48.16	Zn 94.67	Zn 81.30
			O 20.85	O 51.84	O 5.33	O 18.70
pH 10			Zn 95.98	Zn 85.40	-	-
			O 4.02	O 14.60		
pH 11			Zn 63.15	Zn 29.55	Zn 53.00	Zn 21.63
			O 36.85	O 70.45	O 47.00	O 78.37
pH 12			Zn 57.06	Zn 24.54	-	-
			O 42.94	O 75.46		

sp. pada pH larutan 10 dan *Padina* sp. pH 9. Rosyidah, Purwaningsih, dan Darminto (2017) melakukan penelitian sintesis ZnO dengan metode kopresipitasi dan diperoleh hasil yaitu pembentukan nanopartikel ZnO untuk variasi pH dengan ukuran partikel terkecil 32 nm pada pH 10. Nagarajan dan Kuppusamy (2013) mensintesis ZnO dengan ekstrak *Sargassum myriocystum* 5% (v/v) dan prekursor zink nitrat 1 mM menghasilkan ukuran partikel 36 nm pada pH 8. Kondisi pH terbaik biosintesis ZnO ditentukan lebih lanjut dengan hasil analisis instrumen XRD.

Struktur kristal ZnO

Data hasil analisis struktur kristal menggunakan instrumen XRD untuk semua sampel selanjutnya diolah dengan program Match! 3 seperti pada Gambar 5a dan 5b. Pola difraksi ZnO standar dikonfirmasi dengan data *crystallography open database* (COD) sebagai referensi database kisi kristal yaitu 96-230-0113 (Heidrun & Hans, 2006) sehingga diperoleh bidang kristalografinya yang ditetapkan dengan tiga Indeks Miller yaitu h, k, dan l; 2θ ; dan tinggi puncak yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3. Data-data tersebut dapat digunakan untuk menghitung lebar puncak pada setengah tinggi puncak maksimum (FWHM/full width at half maximum) (Tabel 3).

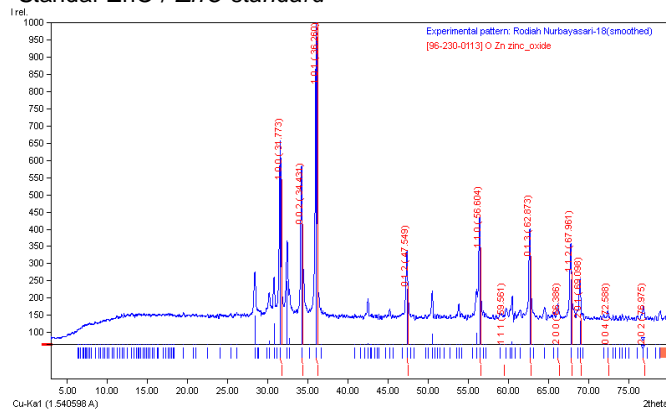
Gambar 5a menunjukkan grafik pola difraksi ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. pada kondisi larutan pH 8, 9, 10, dan 11 (5a-d) yang memiliki kristalinitas ZnO paling baik. Puncak-puncak yang terbentuk memiliki sudut 2θ yang hampir sama dengan ZnO standar. Sedangkan pola difraksi ZnO dari

biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. pada kondisi larutan pH 12 berbeda. Dengan bertambahnya pH larutan prekursor dalam proses biosintesis di mana semakin tinggi konsentrasi atau molaritas NaOH maka semakin banyak terbentuk endapan dalam larutan tersebut. Penambahan agen pengendap secara terus menerus menyebabkan larutan menjadi jenuh dan koloidal menjadi berwarna putih susu. Pola difraksi ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. pada kondisi larutan pH 12 berbeda dikarenakan banyaknya pengotor dengan munculnya puncak-puncak yang bukan puncak ZnO. Hal ini diduga pada kondisi pH larutan 12 penambahan agen pengendap larutan NaOH terlalu banyak sehingga larutan telah melewati titik jenuhnya. Menurut Rosyidah et al. (2017) kemurnian ZnO menjadi berkurang apabila kondisi larutan terlalu jenuh.

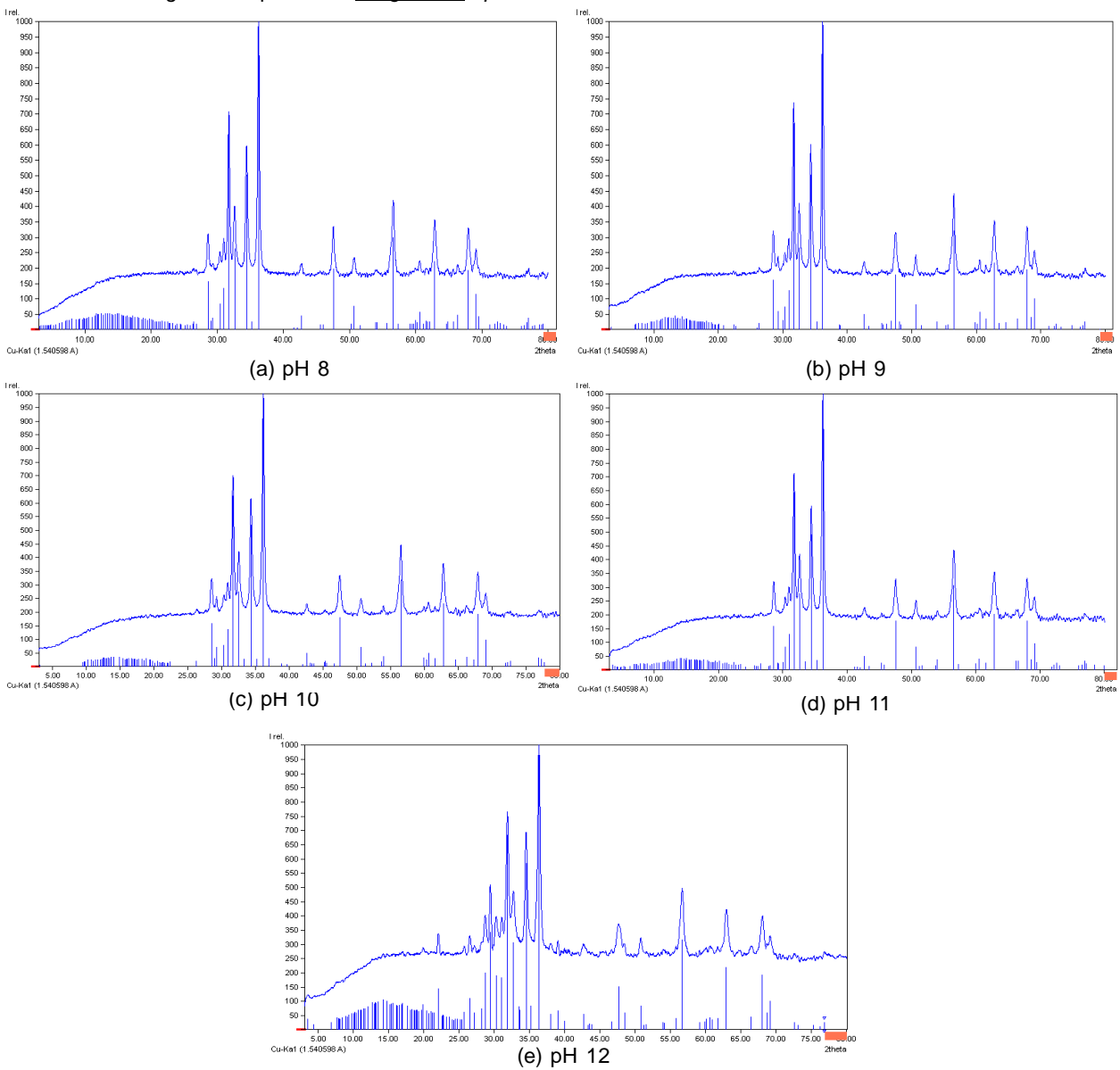
Gambar 5b menunjukkan ZnO dari biosintesis ekstrak *Padina* sp. yang tidak membentuk kristal ZnO pada pH 8 (5-a) dan 11 (5-b), kecuali pH 9 (5-b). Pada pH 8 dan 11 puncak-puncak yang terbentuk bukanlah merupakan puncak ZnO. Hal ini disebabkan terjadi kecenderungan aglomerasi karena energi permukaan tinggi yang umumnya terjadi ketika sintesis dilakukan dalam larutan dan juga terjadi densifikasi yang menghasilkan ruang sempit antar partikel (Moghaddam et al., 2017).

Berdasarkan Tabel 3 hampir seluruh sampel memiliki puncak yang tidak jauh berbeda dan menunjukkan ZnO yang dihasilkan berstruktur kristal heksagonal wurtzit. Puncak dengan intensitas tertinggi pada ZnO biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. dan

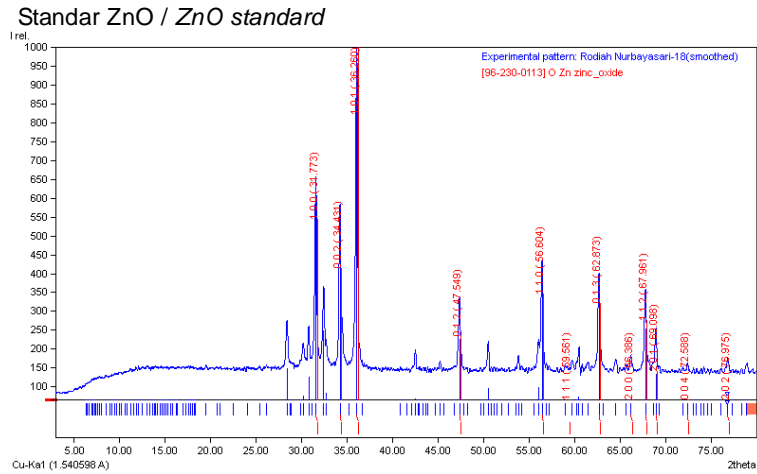
Standar ZnO / ZnO standard



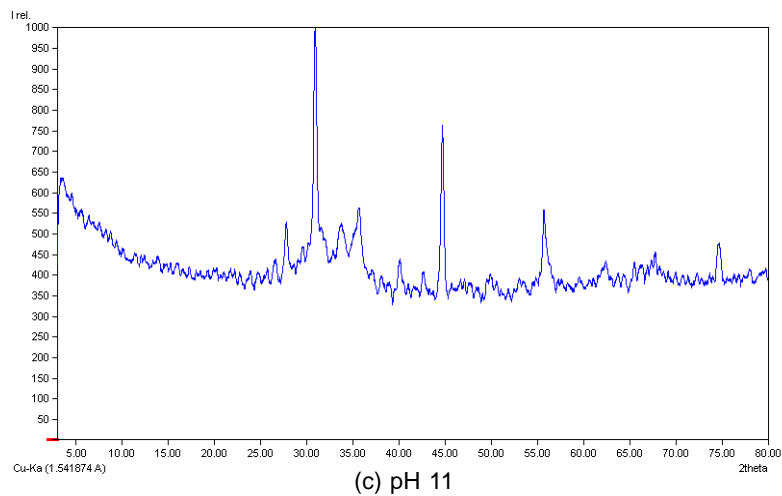
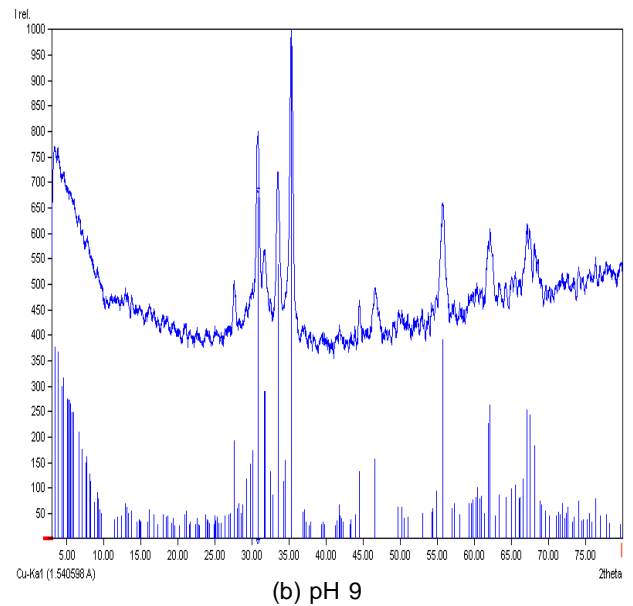
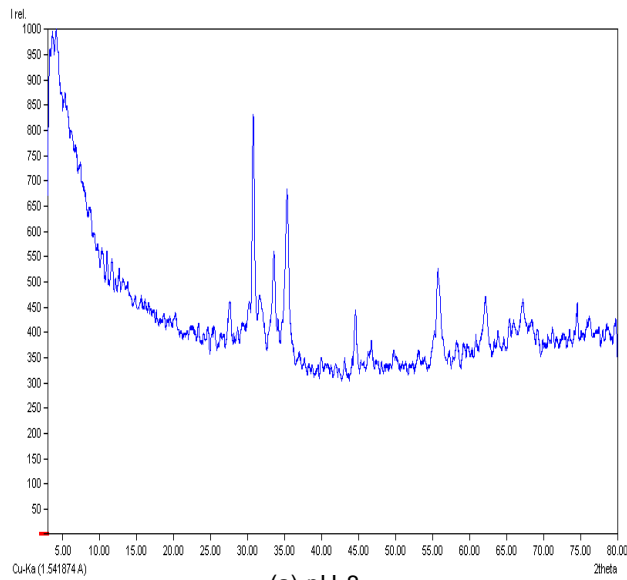
ZnO ekstrak *Sargassum sp.*/ ZnO - *Sargassum sp.* extract



Gambar 5a. Pola Difraksi standar ZnO dan ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum sp.* pada variasi pH
 Figure 5a. Diffraction pattern of ZnO standard, and ZnO of biosynthesized *Sargassum sp.* extract at various pH



ZnO ekstrak *Padina* sp./ ZnO - *Padina* sp. extract



Gambar 5b. Pola Difraksi standar ZnO dan ZnO dari biosintesis ekstrak dan *Padina* sp. pada variasi pH
 Figure 5b. Diffraction pattern of ZnO standard and ZnO of biosynthesized *Padina* sp. extract at various pH

Tabel 3. Puncak 2θ kristal ZnO
 Table 3. 2θ peak of crystal ZnO

No	Sampel/ Sample	Arah orientasi/ Orientation direction	2θ (°)	Tinggi puncak/ Peak height		
1	Standar ZnO/ZnO standard	-100	31,60	591,1		
		-2	34,26	505,0		
		-101	36,09	1000,0		
		-12	47,38	225,4		
		-110	56,45	345,1		
		-13	62,71	305,4		
		-200	66,21	45,9		
		-112	67,81	254,2		
		-201	68,95	132,9		
		-4	72,41	28,4		
		-202	76,85	45,3		
		2	ZnO ekstrak <i>Sargassum</i> sp./ZnO - <i>Sargassum</i> sp. extract pH 8	-100	31,77	640,0
				-2	34,44	503,4
-101	36,26			1000,0		
-12	47,57			196,6		
-110	56,62			299,8		
-13	62,90			221,2		
-200	66,37			46,1		
-112	67,97			193,6		
-201	69,12			115,0		
-4	72,41			25,5		
-202	77,07			37,1		
pH 9	-100			31,69	670,5	
	-2			34,35	503,4	
	-101		36,17	1000,0		
	-12		47,47	177,3		
	-110		56,53	321,1		
	-13		62,81	216,3		
pH 10	-200		66,34	35,3		
	-112		67,89	193,9		
	-201		69,02	101,0		
	-4		72,43	17,6		
	-202		76,90	26,2		
	-100		31,73	626,4		
pH 11	-2		34,39	520,1		
	-101		36,21	1000,0		
	-12		47,51	179,6		
	-110		56,56	318,3		
	-13	62,84	230,8			
	-200	66,25	35,5			
	-112	67,95	192,3			
	-201	69,09	97,0			
	-4	72,39	16,5			
	-202	76,96	32,7			
	pH 12	-100	31,76	642,2		
		-2	34,43	491,3		
		-101	36,25	1000,0		
-12		47,55	17,0			
-110		56,60	306,3			
-13		62,89	202,7			
-200		66,29	31,6			
-112		67,97	178,6			
-201		69,13	94,9			
-4		72,20	18,2			
-202		76,92	31,5			
3		ZnO ekstrak <i>Padina</i> sp./ZnO - <i>Padina</i> sp. extract pH 8	-	-	-	
			-	-	-	
	pH 9	-100	30,83	670,5		
		-2	34,31	113,6		
		-101	35,33	1000,0		
		-12	46,61	156,1		
		-110	56,53	321,1		
		-13	62,85	44,0		
		-200	66,18	82,2		
		-112	68,07	182,1		
		-201	68,85	74,2		
		-4	72,39	50,0		
		-202	76,93	45,0		
pH 11	-	-	-			
	-	-	-			

Padina sp. pada hampir semua sampel diperoleh pada bidang 101 dan sudah sesuai dengan ZnO standar. Pola difraksi yang dihasilkan juga hampir sama dengan yang dilaporkan oleh Kumar dan Rani (2013); Nagarajan dan Kuppusamy (2013); dan Azizi et al. (2014).

Berdasarkan puncak tertinggi pada kisaran sudut difraksi antara 36,17-36,36° dan indeks miller 101 maka nilai FWHM dan ukuran partikel dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer, dengan hasil pada Tabel 4. Nilai k yang digunakan sebesar 0,91 sesuai dengan bentuk kristal ZnO heksagonal dan puncak tertinggi di 101 (Nagarajan & Kuppusamy, 2013). Ukuran partikel ZnO biosintesis dengan ekstrak *Sargassum* sp. berkisar antara 48,27-54,49 nm dan ZnO biosintesis dengan ekstrak *Padina* sp. sebesar 38,30 nm. Perbedaan hasil pengukuran partikel antara instrumen PSA dan persamaan Debye-Scherrer dikarenakan persamaan Debye-Scherrer digunakan untuk menduga ukuran kristalin dalam material, bukan ukuran partikel. Satu partikel terdiri dari sejumlah kristalin yang kecil-kecil. Ukuran kristalin ditentukan berdasarkan pelebaran puncak difraksi sinar-X yang muncul. Jika partikel berukuran nanometer, biasanya satu partikel hanya mengandung satu kristalin. Dengan demikian, ukuran kristalinitas yang diprediksi dengan persamaan Debye-Scherrer juga merupakan ukuran partikel. Namun pada penelitian ini hasil pengukuran dengan instrumen PSA menunjukkan partikel masih berukuran mikrometer, belum nanometer sehingga ukuran kristalin yang diperoleh menggunakan persamaan Debye-Scherrer tidak menunjukkan ukuran partikel.

Hasil perhitungan ukuran partikel yang diperoleh berbeda dengan yang dilaporkan Kumar dan Rani

(2013); Nagarajan dan Kuppusamy (2013); dan Azizi et al. (2014). Hal tersebut diduga karena referensi yang digunakan pada program Match! 3 berbeda. Penelitian ini menggunakan ZnO standar Sigma aldrich yang kemudian data hasil analisis tersebut didekatkan dengan referensi yang ada yaitu COD 96-230-0113. Nagarajan dan Kuppusamy (2013) menggunakan referensi JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*) card No 89-1397 dan Azizi et al. (2014) menggunakan referensi JCPDS card No 36-1451.

Biosintesis ZnO dari ekstrak rumput laut coklat *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. telah berhasil dilakukan dan menghasilkan perlakuan terbaik pada pH larutan 10 untuk ekstrak *Sargassum* sp. dan pH 9 untuk ekstrak *Padina* sp. dengan konsentrasi masing-masing ekstrak adalah 5% (v/v) terhadap prekursor zink nitrat 10 mM. Ukuran partikel ZnO biosintesis dari ekstrak rumput laut coklat *Sargassum* sp. pada pH 10 dan *Padina* sp. pada pH 9 yang diperoleh dari hasil analisis PSA berturut-turut adalah 1.521,71 dan 655,91 nm. Analisis morfologi menghasilkan ZnO dari ekstrak rumput laut coklat *Sargassum* sp. pada pH 10 yang memiliki %massa Zn 95,98 dan O 4,02% sedangkan *Padina* sp. pada pH 9 memiliki % massa 94,67% dan O 5,33%. Struktur kristal juga sudah terbentuk pada ZnO biosintesis dari ekstrak rumput laut coklat *Sargassum* sp. pada pH 10 dan *Padina* sp. pada pH 9 tersebut. Penelitian Sari, Nurhasni, dan Yaqin (2017) juga menghasilkan ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. 5% (v/v) dengan prekursor zink nitrat 0,1 M dan diklasifikasi pada suhu 400 °C yang memiliki ukuran 607 nm dan %massa unsur Zn 89,19% dan O 10,74%.

Tabel 4. FWHM dan ukuran partikel ZnO
Table 4. FWHM and particle size of ZnO

ZnO	201		202		FWHM (β)			Puncak Tertinggi/ The Highest Peak		Ukuran Partikel/ Particle Size (nm)
	Derajat/ Degree	Derajat/ Degree	Derajat/ Degree	Radian/ Radians	2θ	θ	Radian/ Radians			
					Derajat/Degree	Radian/Radians				
S-pH 8	36.10	36.42	0.1600	0.002794	36.26	18.13	0.316556	0.00		
S-pH 9	36.02	36.33	0.1550	0.002706	36.17	18.09	0.315770	0.00		
S-pH 10	36.04	36.39	0.1750	0.003056	36.21	18.11	0.316119	0.00		
S-pH 11	36.08	36.42	0.1700	0.002968	36.25	18.13	0.316468	0.00		
S-pH 12	36.20	36.52	0.1600	0.002794	36.36	18.18	0.317429	0.00		
P-pH 9	35.10	35.54	0.2200	0.003841	35.33	17.67	0.308437	0.00		

Ket./Note.:

S-pH 8: Ekstrak *Sargassum* sp. pada pH 8/*Sargassum* sp. extract at pH 8

P-pH 9: Ekstrak *Padina* sp. pada pH 9/*Padina* sp. extract at pH 9

KESIMPULAN

Gugus fungsi yang berperan dalam proses reduksi kation Zn^{2+} membentuk nanopartikel ZnO adalah hidroksil dan sulfat polisakarida sedangkan kestabilan nanopartikel adalah protein. Perlakuan terbaik pada penelitian ini adalah ZnO dari biosintesis ekstrak *Sargassum* sp. pada perlakuan pH larutan 10 dan ZnO dari biosintesis ekstrak *Padina* sp. pada pH 9 dengan konsentrasi masing-masing ekstrak 5% (v/v), meskipun dari hasil pengukuran belum mencapai ukuran nanopartikel. Diperlukan penelitian lanjut untuk mendapatkan ZnO dengan ukuran partikel sesuai kriteria nanopartikel.

DAFTAR PUSTAKA

- Ashajyothi, C. (2014). Antibacterial activity of biogenic zinc oxide nanoparticles synthesis from *Enterococcus faecalis*. *International Journal of Chemtech Research*. 6(5): 3131-3136.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2007). ASTM D422-63(2007)e2, Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/D422.htm>. Diakses pada tanggal 10 Juli 2017.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2008). E1131-08, Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/E1131.htm>. Diakses pada tanggal 10 Juli 2017.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2010). ASTM D6348-03(2010), Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/D6348.htm>. Diakses pada tanggal 10 Juli 2017.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2012). ASTM E1508 - 12a, Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/E1508.htm>. Diakses pada tanggal 10 Juli 2017.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013). ASTM D3906 - 03(2013), Standard Test Method for Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite-Containing Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/D3906.htm>. Diakses pada tanggal 10 Juli 2017.
- Azizi, S., Mansor, B.A., Farideh, N., & Rosfarizan, M. (2014). Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract. *Materials Letters*. 116: 275–277.
- Barros, F.C.N., Draulio, C.da S., Venicios, G.S., Jeanny, S. M., Judith, P.A.F., Ana, L.P.F., & Regina, C.M.de P. (2013). Structural characterization of polysaccharide obtained from red seaweed *Gracilaria caudata* (J Agardh). *Carbohydrate Polymers*. 92: 598–603.
- Bian, S.W., Mudunkotuwa, I.A., Rupasinghe, T., & Grassian, V.H. (2011). Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. *Langmuir*. 27: 6059–6068.
- Christiaen, D., & Bodard, M. (1983). Infrared spectroscopy of agar ùlms from *Gracilaria verrucosa* (Huds.) Papenfuss. *Botanica Marina*. 26(9): 425–427.
- Dumur, F., Guerlin, A., Dumas, E., Bertin, D., Gignes, D., & Mayer, C. (2011). Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agents. *Gold Bulletin*. 44(2):119–137.
- Ehsan, S., & Sajjad, M. (2017). Bioinspired Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle and its Combined Efficacy with Different Antibiotics against Multidrug Resistant Bacteria. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 8: 159-17.
- Elumalai, K., & Velmurugan, S. 2015. Applied surface science green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zink oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.). *Applied Surface Science*. 345: 329–336.
- Fawcett, D., Verduin, J.J, Shah, M., Sharma, S.B., & Poinern, G.E.J. (2017). Review of Current Research into the Biogenic Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles via Marine Algae and Seagrasses. *Journal of Nanoscience*. Article ID 8013850: 1-15.
- Foliatini, F., Yulizar, Y., & Hafizah, M.A.E. (2015). The Synthesis of alginate-capped silver nanoparticles under microwave irradiation. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*. 47(1): 31–50.
- Gunalan, S., Sivaraj, R., & Rajendran, V. (2011). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*. 46(12): 2560–2566.
- Heidrun, S., & Hans, A. (2006). High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. *Journal of Applied Crystallography*. 39(2): 169-175.
- Jayaraman, J.D., Sigamani, S., Venkatachalam, H., & Ramamurthy, D. 2016. Extraction and Purification of Sulfated Polysaccharide from Brown Algae and Its Efficacy in Preventing Blood Clotting. *Asian Journal of Biological and Life Sciences*. 5(3): 237-244.
- Jegan, A., Ramasubbu, A., Karunakaran, K., & Vasanthkumar, S. (2012). Synthesis and characterization of zinc oxide-agar-agar nanocomposite. *International Journal of Nano Dimension*. 2(3): 171-176.
- Krishnaiah, D., Sarbaty, R., Prasad, D.M.R., & Bono, A. (2008). Mineral content of some seaweeds from

- Sabah's South China Sea. *Asian Journal of Scientific Research*. 1(2): 166-170.
- Kumar, H., & Rani, R. (2013). Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 14: 26-36.
- Masakke ,Y., Sulfikar, & Muhaedah, R. (2015). Biosynthesis of Silver nanoparticles using methanol extract of mangosteen leaves (*Garcinia mangostana* L.). *Jurnal Sainsmat*. 4(1): 28–41.
- Mata, Y.N., Torres, E., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J.A. (2009). Gold(III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*. 166(2–3): 612-618.
- Manivannan, K., Devi, G.K., Thirumaran, G., & Anantharaman, P. (2008). Mineral Composition of Marine Macroalgae from Mandapam Coastal Regions; Southeast Coast of India. *American-Eurasian Journal of Botany*. 1 (2): 58-67. ISSN 1995-8951.
- Melo, M.R.S., Feitosa, J.P.A., Freitas, A.L.P., & de Paula, R.C.M. (2002). Isolation and characterization of soluble sulfated polysaccharide from the red seaweed *Gracilaria cornea*. *Carbohydrate Polymers*. 49(4): 491–498.
- Moghaddam, A.B., Moniri, M., Azizi, S., Raha Abdul Rahim, R.A., Arbakariya Bin Ariff, A.B., Wan Zuhainis Saad, W.Z., Namvar, F., Mohammad Navaderi, M., & Mohamad, R. (2017). Biosynthesis of ZnO Nanoparticles by a New *Pichia kudriavzevii* Yeast Strain and Evaluation of Their Antimicrobial and Antioxidant Activities. *Molecules*. 22(6): 872:890.
- Mohanraj, V., & Chen, Y. (2007). Nanoparticles - A Review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 5(1): 561-573.
- Nagajyothi, P.C., Tran, N.M.A, Sreekanth, T.V.M., Jae-il, L., Dong, J.L., & Lee, K.D. (2013). Green route biosynthesis: Characterization and catalytic activity of ZnO nanoparticles. *Materials Letters*. 108: 160-163.
- Nagarajan, S. & Kuppusamy, K.A. (2013). Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticle using seaweeds of gulf of Mannar, India. *Journal of Nanobiotechnology*. 11: 39.
- Nurmawati, M. (2007). Analisis derajat kristalinitas, ukuran kristal dan bentuk partikel mineral tulang manusia berdasarkan variasi umur dan jenis tulang. [Skripsi]. Depok (ID) : Universitas Indonesia
- Peletiri, C., Matur, B.M., Ihongbe, J.C., & Okoye, M. (2012). The Effect of *Azadirachta indica* (Neem Tree) On Human Plasmodiasis: The Laboratory Perspective. *Global Research Journal of Medical Sciences*. 2(1): 013 – 017.
- Perwitasari, F.L.R, Aminatun, & Sumarsih, S. (2012). Karakterisasi in vitro dan in vivo komposit alginat-poli vinil alkohol-zno nano sebagai wound dressing antibakteri. *Prosiding Seminar Fisika Terapan III*. Departemen Fisika-FST-Universitas Airlangga, Surabaya. ISBN:978-979-17494-2-8.
- Pongpiachan, S. (2014). FTIR Spectra of Organic Functional Group Compositions in PM2.5 Collected at Chiang-Mai City, Thailand during the Haze Episode in March 2012. *Journal of Applied Sciences*. 14: 2967-2977.
- Purkait, P.K., Jagannath, R., Saikat, M., & Mouha, G.C. (2015). Green synthesis of zinc oxide nanoparticle-A review. *Scientific Voyage*. 1(2): 32-46.
- Rosyidah, N., Purwaningsih, S.Y., & Darminto. (2017). Sintesis Nanopartikel ZnO dengan Metode Kopresipitasi. *Jurnal Teknik Pomits*: 1-7. <http://digilib.its.ac.id/public/ITS-paper-36911-111010003-paper.pdf>. Diakses pada tanggal 26 September 2017.
- Ristian, I. (2013). Kajian pengaruh konsentrasi perak nitrat (AgNO₃) terhadap ukuran nanopartikel perak. Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. 86 p.
- Sakthivel, M., Deivasigamani, B., Rajasekar, T., Kumaran, S. & Alagappan, K.M. (2015). Immunostimulatory Effects of Polysaccharide Compound from Seaweed *Kappaphycus alvarezii* on Asian seabass (*Lates calcarifer*) and it's Resistance against *Vibrio parahaemolyticus*. *Journal of Marine Biology & Oceanography*. 4(2): 1-9.
- Sangeetha N. & Kumarghru A.K. (2013). Extra Cellular Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle Using Seaweeds of Gulf of Mannar, India. *Journal of Nano Biotechnology*. 11: 39.
- Sari, R.N., Nurhasni, & Yaqin, M.A. 2017. Sintesis Nanopartikel ZnO Ekstrak Sargassum sp. dan Karakteristik Produknya. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 20(2): 238-254.
- Selvarajan, E., & Mohanasrinivasan, V. (2013). Biosynthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Lactobacillus plantarum* VITES07. *Materials Letters*. 112: 180-182.
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S.K., & Poinern, G.E.J. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*. 8(11): 7278–7308.
- Sharma, A., Sharma, S., & Sharma, K. (2015). Algae as crucial organisms in advancing nanotechnology: a systematic review. *Journal Applied Phycology*. 1: 1-16.
- Sholehah, A. (2015). Sintesis nanostruktur seng oksida (ZnO) berketeraturan tinggi dengan metode kimiawi basah untuk aplikasi sel surya tersensitasi zat pewarna. Disertasi. Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok. 128 p.
- Tiwari B.K., & Declan, J.T. (2015). Seaweed Sustainability: Food and Non-Food Applications Chapter 11: 288-313. Elsevier Inc.
- Vernardou, D., Kenanakis, G., Couris, S., Kodoumas, E., Kymakis, E., & Katsarakis, N. (2007). pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth. *Thin Solid Films*. 515(24): 8764-8767.

- Visinescu, D., Greta, P., Alina, T., & Oana, C. 2012. Polysaccharides route: a new green strategy for metal oxides synthesis. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. 1(5): 119-169.
- Wang, M., Ye, C.H., Zhang, Y., Hua, G.M., Wang, H.X., Kong, M.G., & Zhang, L.D. (2006). Synthesis of well-aligned ZnO nanorod arrays with high optical property via a low temperature solution method. *Journal of Crystal Growth*. 291(2): 334-339.
- Zelechowska, K. (2014). Methods of ZnO nanoparticles synthesis. *BioTechnologia*. 95(2): 150-159.
- Zhang, J., Lingdong, Jialu, Huilan, Chunsheng, & Chunhua. (2002). Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chemistry of Materials*. 14: 4172-4177.