

Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles Using Plant Extract: a Review

Is Fatimah

Chemistry Department, Universitas Islam Indonesia
Gd. Zanzawi Soejoeti Lt.II, Kampus Terpadu Universitas Islam Indonesia, Jl. Kaliurang Km
14, Sleman, Yogyakarta

ABSTRAK

Nanoteknologi merupakan salah satu bidang teknologi yang dikembangkan saat ini dan banyak berkaitan dengan berbagai aplikasi. Dalam kaitannya dengan nanoteknologi tersebut, sintesis nanopartikel adalah teknologi yang dikembangkan dan seiring dengan perkembangan teknologi kimia yang berkaitan dengan konsep kimia hijau (*green chemistry*), penggunaan teknologi yang murah, keberlanjutan tinggi dan aman bagi lingkungan merupakan suatu kebutuhan. Terkait hal tersebut, sintesis nanopartikel dengan menggunakan ekstrak tanaman adalah teknik yang banyak dikembangkan. Dalam naskah ini disajikan kajian sintesis logam dan oksida logam penting dan berbagai aspeknya yang disajikan guna memberikan gambaran potensi sumber daya alam dalam mendukung sintesis nanopartikel dengan pendekatan green chemistry.

Kata-kata Kunci : *Ekstrak tanaman, Green synthesis, Nanopartikel*

ABSTRACT

Nanotechnology is an emerging technology and it is related to various applications. Related to nanotechnology development, the use of green chemistry concept, low cost technology and sustainability is a must. Synthesis of nanoparticles using plant extract is a developing technique within the scheme. In this paper, study on metal/metal oxide synthesis and its aspects is presented for describing the potency of natural resources for nanoparticle synthesis within green chemistry approach.

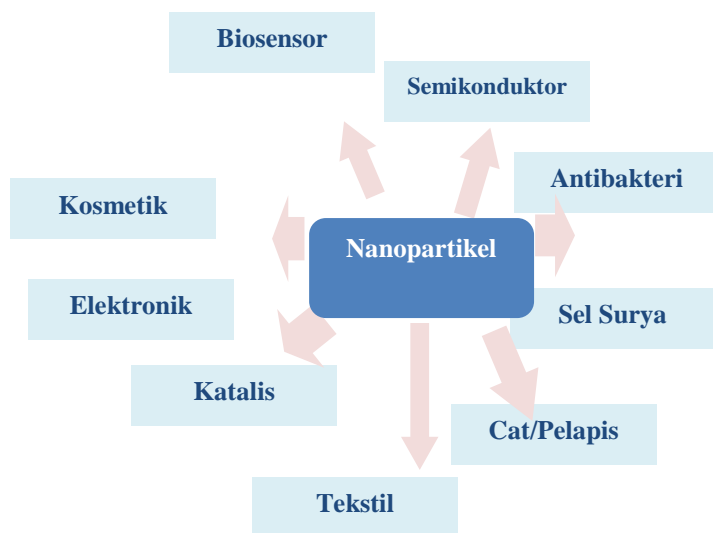
Key Words: *Plant extract, Green synthesis, Nanoparticles*

Pendahuluan

Nanoteknologi adalah salah satu bidang teknologi yang berkembang pesat saat ini karena menawarkan beberapa solusi teknologi di berbagai bidang. Berdasarkan berbagai literatur sebenarnya nanoteknologi telah digunakan pada abad-abad pertengahan dan bahkan abad sebelum masehi sebagai teknik pembuatan

alat rumah tangga eksklusif atau senjata logam. Penelitian menunjukkan adanya pewarnaan yang berbeda dengan menggunakan nanopartikel tembaga pada berbagai gelas bermotif yang diproduksi pada (1200-1000 SM) dan dari penelitian-penelitian lain ditemukan adanya pelapisan emas dan perak pada beberapa senjata kerajaan romawi. Pondasi nanoteknologi

ditengarai oleh penelitian sintesis nanopartikel emas ruby (Au NPs) oleh Michael Farady pada 1857 yang kemudian pada empat puluh tahun setelah itu dijadikan dasar sintesis logam dengan metode pembibitan (seed mediated method) oleh Zsigmondy. Pada dasawarsa terakhir, perkembangan pesat nanoteknologi juga diprediksi akan merevolusi industri seperti fisika terapan, mekanik, kimia, teknik elektro dan biologis, desain mesin, robotika, dan obat-obatan sebagaimana disajikan melalui skema pada Gambar 1 dan Gambar 2.

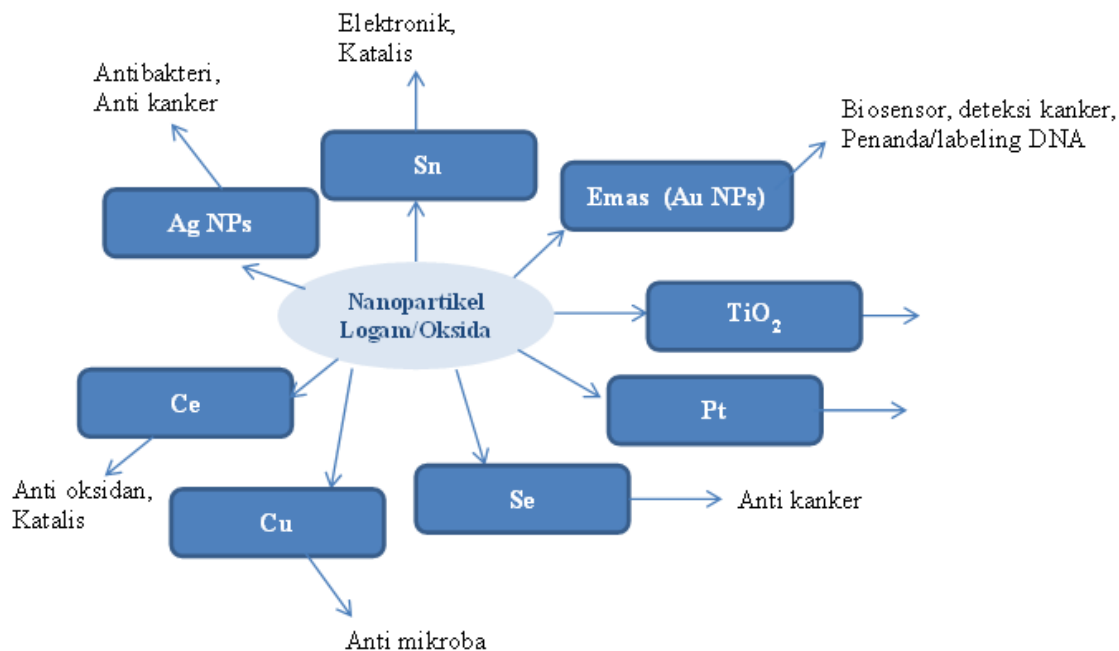


Gambar 1. Berbagai aplikasi nanopartikel

Beberapa aplikasi spesifik dari nanopartikel beberapa logam disajikan melalui skema pada Gambar 2. Dalam

pencitraan medis misalnya, pengembangan nanopartikel telah menarik sejumlah penelitian fenomenal, terutama untuk aplikasi dalam pencitraan molekuler. Sebagai contoh, penggunaan nanopartikel emas untuk deteksi kanker sehingga memudahkan tatalaksana pencitraan dan pengendalian kanker cukup melalui injeksi nanopartikel. Ukuran nano (<100nm) dari partikel-partikel ini memungkinkan konjugasi dengan banyak penanda molekuler, yang dapat berinteraksi pada tingkat molekuler dan seluler, sehingga dapat berikatan dengan molekul sebagai penanda target penyakit pada pencitraan molekuler.

Dalam bidang lingkungan, beberapa nanopartikel semikonduktor menunjukkan peningkatan aktivitas fotokatalitik yang cukup besar pada aplikasinya sebagai fotokatalis, elektronik, sensor, pembawa obat (*drug delivery*), biosensors, pencitraan-bio (bio-imaging), agen antibakteri dan lain-lain.



Gambar 2. Skema aplikasi nanopartikel logam/oksida logam

Seiring kebutuhan dan perkembangan aplikasinya tersebut, berbagai metode sintesis nanopartikel dikembangkan melalui konsep intensifikasi sintesis. Berkaitan hal tersebut, pendekatan kimia hijau (*Green Chemistry*) banyak diterapkan. Green chemistry sendiri merupakan konsep yang awalnya dikemukakan oleh Paul Nastas, memuat 12 konsep dasar yang mengarah pada kimia berkelanjutan dan ramah lingkungan. Ke-12 prinsip kimia hijau meliputi:

1. Pencegahan polusi: prinsip ini adalah lebih baik mencegah adanya limbah daripada menangani limbah yang ditimbulkan dari suatu proses.
2. Atom Economy: dalam pengembangan metode sintesis diupayakan perolehan hasil

sintesis yang lebih besar tanpa menghasilkan produk sampingan

3. Menggunakan bahan kimia yang aman: metode sintesis diarahkan untuk menghasilkan bahan kimia yang aman ke lingkungan.
4. Desain bahan kimia aman: mendesain bahan kimia yang tidak toksik.
5. Pelarut aman: agen dan pelarut yang digunakan adalah yang benar-benar aman dan dibutuhkan.
6. Desain untuk efisiensi energi.
7. Penggunaan bahan terbarukan
8. Mereduksi derivatif
9. Katalisis.
10. Desain untuk degradasi: produk/bahan kimia didesain untuk dapat didegradasi oleh lingkungan.

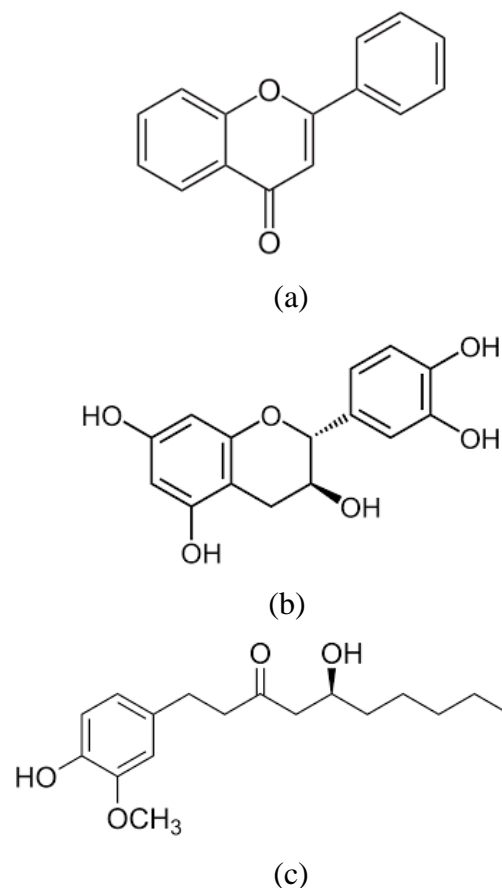
11. Analisis real-time untuk pencegahan polusi.

12. Pencegahan kecelakaan dan bahan kimia aman.

Berkaitan dengan pendekatan kimia hijau, sintesis beberapa nanopartikel logam banyak dikembangkan ke arah penggunaan reagen kimia yang ramah lingkungan dan proses-proses yang efisien secara energi. Dalam skema tersebut penggunaan ekstrak tanaman sebagai reagen reduktor atau pencetak (template) nanopartikel banyak dipilih. Dalam makalah ini disampaikan kajian terhadap penggunaan ekstrak tanaman untuk sintesis beberapa nanopartikel logam atau dikenal sebagai biosintesis serta unjuk kerjanya pada berbagai aplikasi.

Pada umumnya reagen dari ekstrak tanaman berperan menyumbangkan sifat reduksi dari kandungan metabolit di dalam tanaman baik bagian akar, batang, daun, buah maupun bunga tanaman. Kemampuan reduksi ekstrak tanaman disebabkan oleh adanya gugus-gugus fungsi aktif dari tanaman seperti alkenil ($C=C$), amida ($C=N$), fenolik dan alcohol ($O-H$), amina ($N-H$) dan karboksilat (COO) yang berasal dari metabolit sekunder tanaman sebagaimana dari beberapa senyawa teridentifikasi seperti katekin, gingerol dan

flavonoid pada Gambar 3. Diselaraskan dengan penggunaan ekstrak tersebut, berbagai teknik dalam rangka intensifikasi antara lain penggunaan iradiasi gelombang mikro, menggunakan sonifikasi dan teknik reaksi lain yang menghasilkan pembentukan nanopartikel yang lebih cepat.



Gambar 3. Struktur (a) Flavonoid (b) Katekin (c) Gingerol

Sintesis nanopartikel Emas (Au NPs)

Sintesis Au NPs adalah nanopartikel yang paling banyak dipublikasikan. Sintesis AuNPs

kebanyakan diarahkan untuk aplikasi biomedis dan elektronik. Aplikasi biomedis dari AuNPs mengacu pada pengobatan Cina (*Chinese medicine*) dimana garam emas umumnya digunakan untuk perlakuan *rheumatoid arthritis* meskipun mekanisme kimiawinya belum bisa diketahui dengan pasti. Saat ini AuNPs dikembangkan umumnya pada aplikasi deteksi dan pembawa obat kanker dengan mekanisme sebagaimana disajikan pada Gambar 3. Pada aplikasi elektronik, AuNPs dikembangkan sebagai material perangkat opto-electronic dan perangkat memori.

Au NPs disintesis melalui reaksi reduksi sederhana terhadap asam tetrakloroaurat (HAuCl_4) menggunakan natroum sitrat atau natrium borohidrat. Kombinasi reduksi dengan berbagai agen pencetak dapat menghasilkan AuNPs dengan berbagai bentuk antara lain nanoflower, nanorod atau nano Ulrich-like (Gambar 4).

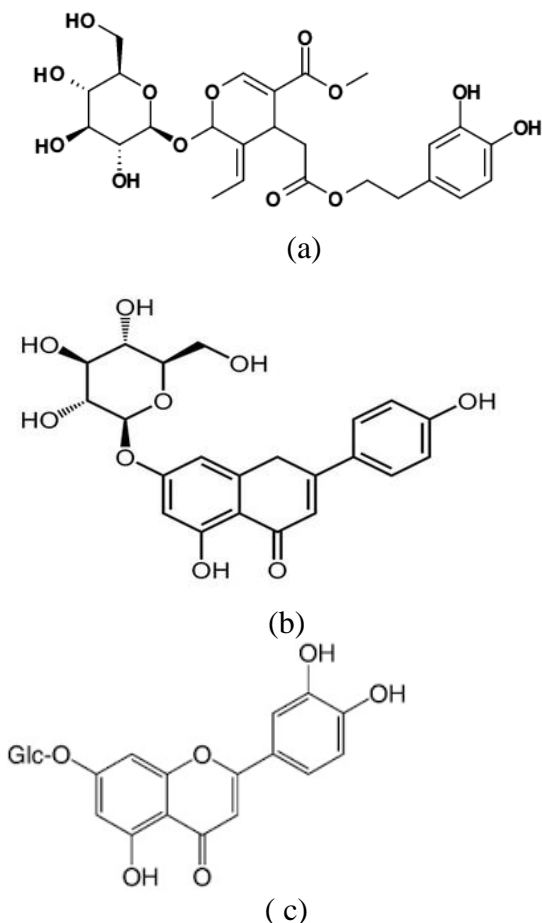
Sintesis Au NPs dengan menggunakan ekstrak tanaman telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebagaimana disajikan pada Tabel 1. Secara umum sintesis dilakukan dengan mencampurkan larutan asam tetrakloroaurat (HAuCl_4) dengan ekstrak tanaman

dilanjutkan dengan pemeraman (aging) atau teknik percepatan pembentukan lain seperti penggunaan iradiasi gelombang mikro dan sonifikasi. Dari berbagai penelitian diperoleh bahwa parameter sintesis seperti konsentrasi, pH, waktu interaksi, temperature interaksi dll mempengaruhi morfologi dan ukuran AuNPs dalam sintesis. Sebagai contoh pada penelitian sintesis Au menggunakan ekstrak daun zaitun sebagai agen pereduksi, bentuk nanopartikel dipengaruhi konsentrasi ekstrak.

Pada konsentrasi ekstrak yang rendah (0,5mL) diperoleh bentuk dominan segitiga dengan ukuran antara 50-100nm bersama dengan beberapa spesies berbentuk heksagonal dan pada kenaikan konsentrasi secara perlahan bentuk segitiga dan heksagonal hilang dan berubah menjadi sferik (Khalil et al., 2012). Identifikasi senyawa yang terkandung pada ekstrak tanaman menunjukkan senyawa potensial sebagai reduktor dalam daun zaitun antara lain oleuropin, apinen-7-glikosida dan luteolin-7-glukosida dengan struktur sebagaimana disajikan pada Gambar 4.

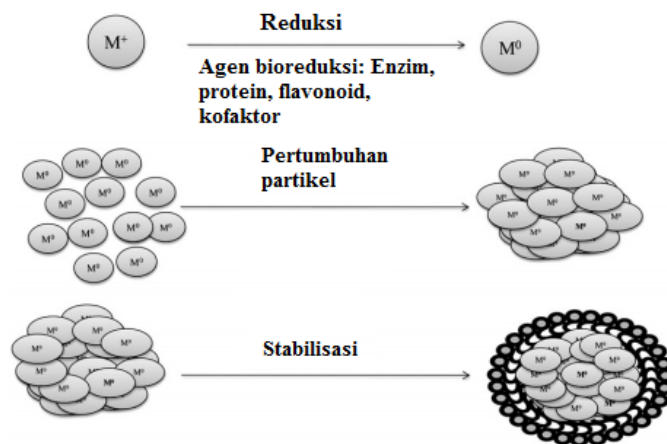
Tabel 1. Beberapa penelitian sintesis Au NPs dengan beberapa tanaman

Tanaman	Bentuk nanopartikel	Ukuran	Referensi
<i>Calotropis procera</i>	Sferik	13-15 nm	(Das et al., 2012, 2011)
<i>Salvia officinalis</i>	Segitiga	36 nm	(Dzimitrowicz et al., 2016)
<i>Lippia citriodora</i>	Pentagonal	29	(Kuppusamy et al., 2016)
<i>Punica granatum</i>	Tidak seragam	32	(Dash and Bag, 2014)
<i>Magnolia kobus</i>	Segitiga, Pentagonal Heksagonal	3-500	(Song et al., 2009)
<i>Diopyros kaki</i>	Segitiga, Pentagonal Heksagonal	3-500	(Song et al., 2009)
<i>Abelmoschus esculentus</i>	Sferik	10–125nm	(Jayaseelan et al., 2013)
<i>Menta</i>	Segitiga	10-100nm	(Jafarizad et al., 2015)
<i>Pelargonium</i>	Sferikal	10-100nm	(Jafarizad et al., 2015)
<i>Cassia auriculata</i>	Segitiga dan Sferik	15–25nm	(Dhayananthaprabhu et al., 2013)
<i>Stevia rebaudiana</i>	Sferikal	2 and 50nm	(Sadeghi et al., 2015)
<i>Olive</i>	Morfologi ditentukan oleh konsentrasi ekstrak		(Khalil et al., 2012)
<i>Aloe vera</i>	Segitiga	15.2 nm +/- 4.2 nm	(Muralikrishna et al., 2014)
<i>Citrus limon, Citrus reticulata and Citrus sinensis</i>	Prisma dan sferikal	15 -80nm	(Sujitha and Kannan, 2013)
<i>Mentha piperita</i>	Campuran segitiga, heksagonal dan sferik	10–300nm	(Dzimitrowicz et al., 2016)
<i>Centella asiatica</i>	Tidak disebutkan	9.3–10.9 nm	(Das and Bibhuti Bhusan Borthakur, 2010)
<i>Cinnamomum camphora</i>	Tidak disebutkan	40-100	(JL et al., 2017)

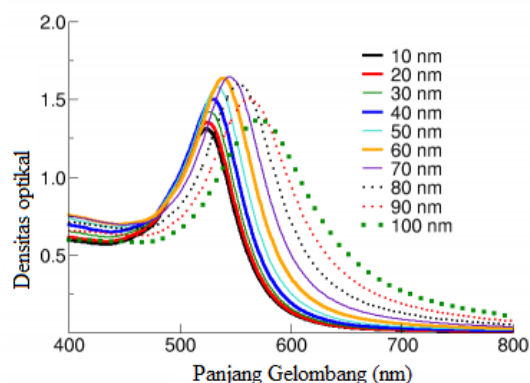


Gambar 4. Struktur (a) Oleuropin, (b) Apinen-7-glikosida dan (c) Luteolin-7-glukosida

Secara skematik pertumbuhan nanopartikel dalam sintesis menggunakan bioreduktor dapat diilustrasikan melalui Gambar 5. Identifikasi terbentuknya AuNPs melalui analisis spektrofotometri UV-Visible ditunjukkan dengan adanya panjang gelombang maksimum pada sekitar 520nm. Pergeseran panjang gelombang maksimum dipengaruhi oleh ukuran partikel sebagaimana disajikan melalui Gambar 6.



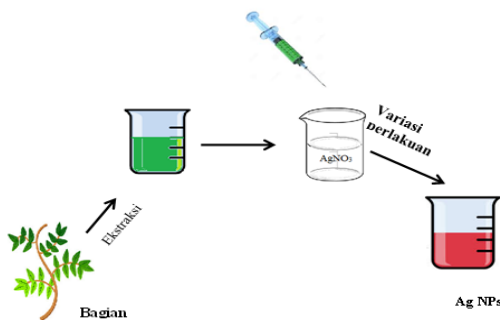
Gambar 5. Skema reduksi, pertumbuhan dan pembentukan nanopartikel (Kumar Mittal et al., 2013)



Gambar 6. Pengaruh ukuran nanopartikel terhadap densitas optik (Sumber: <http://nanocomposix.com/page/s/gold-nanoparticles-optical-properties>)

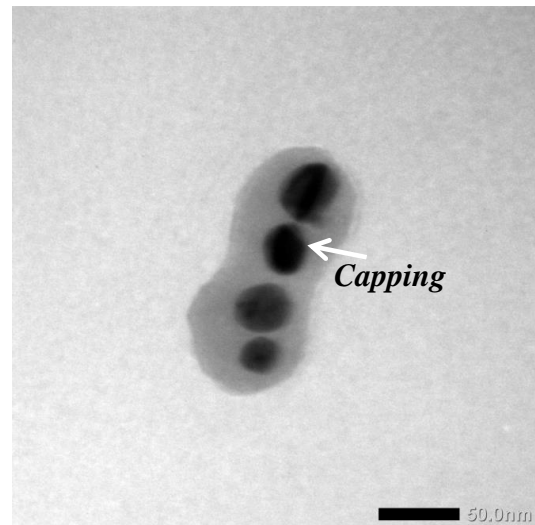
Nanopartikel Perak (Ag NPs)

Sintesis AgNPs pada umumnya dilakukan dalam kaitannya sebagai agen antibakteri, anti jamur antioksidasi dan beberapa aplikasi di bidang medis seperti deteksi virus, inhibisi HIV-1, pelapis (coating) peralatan dan tekstil medis/rumah sakit serta pelapis perban. Kim *et al* (2002) melaporkan bahwa Ag NPs memberikan aktivitas antibakteri pada 44 strain dari 6 spesies jamur dan strain ATCC dari *Trichophyton mentagrophytes* (*T. entagrophytes*) dan *Candida albicans* (*C. albicans*). Setidaknya aktivitas penghambatan 80% (IC₈₀) dari Ag NPs adalah pada 1 hingga 7 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Berdasar kemampuan ini beberapa penelitian mengaplikasikan AgNPs sebagai pelapis plastik dan polimer. Sintesis AgNPs umumnya dilakukan dengan melarutkan 1mM larutan AgNO₃ bersama ekstrak tanaman dalam proporsi 9:1 (Gambar 7).



Gambar 7. Skema sintesis Ag NPs dengan ekstrak tanaman

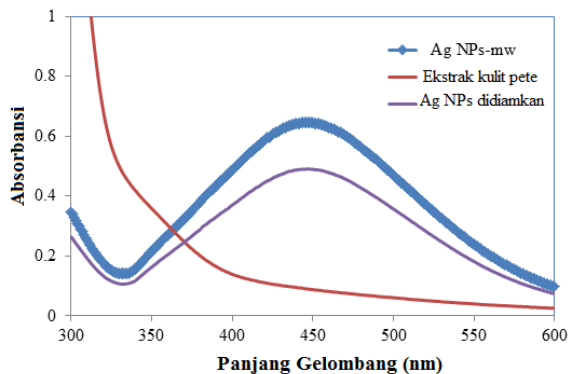
Sama halnya dengan pembentukan nanopartikel pada emas, interaksi yang terjadi dalam sintesis adalah reduksi Ag⁺ oleh komponen tanaman sehingga pada umumnya nanopartikel yang terbentuk akan memberikan pola pelapisan ekstrak pada setiap partikel atau disebut sebagai *capping* sebagaimana ditunjukkan melalui hasil analisis menggunakan *Tunnelling Electrone Microscope (TEM)* pada Gambar 8.



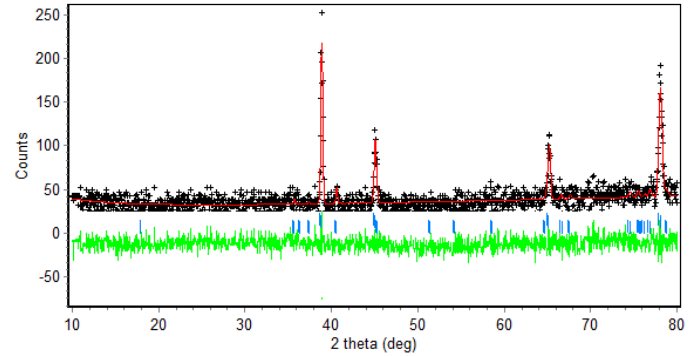
Gambar 8. Hasil analisis TEM dengan *capping* pada sintesis nanopartikel

Dalam aplikasi sebagai antibakteri, pola nanopartikel ini memberikan keuntungan karena nanopartikel juga memberikan efek disebabkan ekstrak tersebut. Adanya pembentukan NPs ditandai dengan munculnya puncak pada panjang gelombang maksimum di sekitar 400-420nm. Berbagai penelitian

menyajikan berbagai variasi perlakuan untuk mempercepat proses atau menghasilkan bentuk tertentu dari Ag NPs sebagaimana disajikan pada Tabel 2. Sebagai contoh, perlakuan iradiasi gelombang mikro (MW) dapat digunakan untuk mempercepat pembentukan nanopartikel Ag dengan menggunakan ekstrak kulit pete (*Parkia speciosa hassk*) memberikan spektra UV-Vis pada Gambar 9. Pada beberapa penelitian, pembentukan partikel Ag⁰ ditandai dengan analisis *x-ray diffraction* (XRD) dimana muncul puncak-puncak bersesuaian untuk Ag sesuai JCPDS No: seperti disajikan pada Gambar 10.



Gambar 9. Perbandingan spektra Ag NPs dengan metode didiamkan dan iradiasi gelombang mikro (Fatimah, 2016)



Gambar 10. Pola XRD Ag NPs

Sintesis Nanopartikel ZnO

Nanopartikel oksida seng/zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) banyak digunakan sebagai material non-toksik, biosafe dan biokompatibel pada berbagai aplikasi di bidang kosmetika, antibakteri, cat dan polimer. Sintesis ramah lingkungan ZnO NPs menggunakan beberapa ekstrak tanaman disajikan pada Tabel 3.

Tabel 2. Beberapa penelitian sintesis Ag NPs dengan beberapa tanaman

Tanaman	Metode	Hasil	Referensi
<i>Sambucus nigra L.</i>	Sentrifugasi dan radiasi foton	Ukuran partikel 26nm dan memiliki aktivitas antioksidasi	(Moldovan et al., 2016)
<i>Myristica fragrans (nutmeg)</i>	Sentrifugasi	Ukuran antara 7-20nm	(Sharma et al., 2014)
<i>Malus domestica (red)</i>	-	Ukuran partikel 145nm	(Umoren et al., 2014)
<i>(Citrus limon)</i>	-	Ukuran partikel 8,27-14,48nm dan memiliki aktivitas (Vankar and Shukla, 2012)antibakteri dan anti jamur	(Vankar and Shukla, 2012)
<i>Malus domestica)</i>	Radiasi gelombang mikro	Ukuran partikel 10–45nm dan memiliki aktivitas antibakteri	(Vijayashree et al., 2014)
<i>Parkia spessiosa Hask</i>	Radiasi gelombang mikro	Ukuran partikel	
<i>Lantana camara L</i>	Sonikasi	Ukuran partikel 33.8 nm dan menunjukkan aktivitas antioksidasi	(VP and Muthukumar K., 2016)
<i>Pisonia grandis</i>	Sonikasi	Ukuran partikel < 150nm	(Firdhouse et al., 2012)
<i>Ananas comosus</i>	Sonikasi	Ukuran partikel 12nm	(Ahmad and Sharma, 2012)
<i>Bergenia ciliata extract.</i>	-	Ukuran partikel 35nm dengan bentuk sferik	(Zia, 2016)
<i>Abutilon indicum (L.)</i>	-	Ukuran partikel 106 nm dan memiliki aktivitas anti bakteri terhadap <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Proteus vul- garis</i> , <i>Salmonella typhi</i> , and <i>Bacillus subtilis</i>	(Alagersamy, 2016)
<i>Clitoria ternatea Dan Solanum nigrum</i>	-	Nanopartikel memiliki aktivitas anti pathogen Nosocomial	(Krithiga et al., 2015)
<i>Azadirachta indica</i>		Pembentukan nanopartikel ditunjukkan dengan spectra pada 280 dan 561 nm dan eksitasi pada 280 nm.	(Ahmed et al., 2015)

Tanaman	Metode	Hasil	Referensi
<i>Mangifera indica</i>		Ukuran partikel 30.25 ± 5.26 nm dan aktivitas antibakteri gram positif dan gram negative dengan konsentrasi minimum penghambatan (MIC) = 125 $\mu\text{g/mL}$ hingga 1000 $\mu\text{g/mL}$.	(Ali et al., 2016)
<i>Cinnamon zeylanicum</i>		Nanopartikel memiliki nilai EC_{50} terhadap <i>Escherichi a coli</i> BL-21 strain sebesar 11 ± 1.72 mg/L	

Pada kebanyakan penelitian digunakan prekursor zink asetat atau seng nitrat dengan konsentrasi 0,01M-0,1M. Proses sintesis dilakukan dengan mencampurkan larutan precursor dengan ekstrak tanaman dan larutan dikondisikan pada pH basa (antara 8-13). Keberadaan ZnO ditunjukkan dengan adanya puncak pada analisis UV pada sekitar 290-350nm, namun pada kenyataannya beberapa kandungan alkaloid dan kandungan flavonoid dari ekstrak juga memberikan puncak pada wilayah 250-300nm.

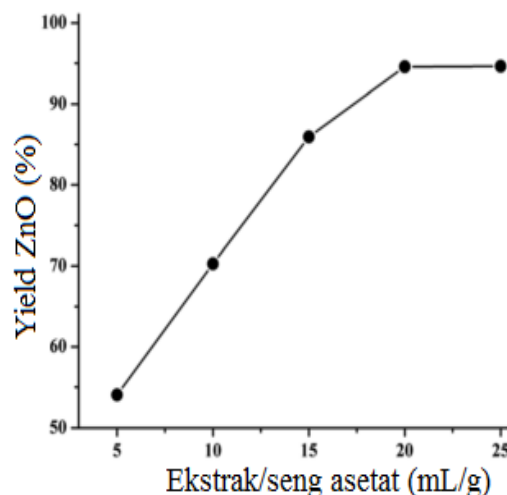
Oleh karena hal ini maka penegasan adanya ZnO diperlukan dengan menggunakan beberapa analisis lainnya seperti menggunakan XRD dan TEM. Keberadaan ZnO dengan analisis XRD mengacu pada spectra standard JCPDS No. 361451 dimana puncak-puncak ZnO akan muncul pada nilai $2\theta = 31.77^\circ, 34.40^\circ,$

$36.22^\circ, 47.61^\circ, 56.58^\circ, 62.85^\circ, 66.41^\circ, 67.93^\circ, 69.08^\circ, 72.54^\circ$ dan 76.85° bersesuaian dengan bidang kisi (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) dan (202). Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi reduksi dipengaruhi oleh kuantitas ekstrak yang ditambahkan di dalam sintesis seperti dilaporkan pada penggunaan daun rosella (*Hibiscus subdariff*) dalam sintesis ZnO dengan grafik pada Gambar 11 (Bala et al., 2014).

Tabel 3. Beberapa penelitian sintesis ZnO NPs dengan beberapa tanaman

Tanaman	Hasil	Referensi
<i>Nyctanthes arbor-tristis</i>	Bentuk sferik dengan ukuran partikel 12–32 nm	(Jamdagni et al., 2016)
<i>Ocimum Tenuiflorum</i>	Bentuk heksagonal dengan ukuran 11-25 nm	(Raut et al., 2015)

Tanaman	Hasil	Referensi	
<i>Hibiscus subdariffa</i>	Bentuk campuran antara sferik dan bentuk gendang, ukuran antara 6-60nm	(Bala et al., 2014)	pada kadar getah yang digunakan dalam bioreduksi
<i>Phyllanthus embilica</i>	Bentuk sferik dengan ukuran 25 - 35 nm dan memiliki aktivitas antibakteri terhadap Salmonella typhi Klebsiella dan Klebsiella pnemoniea	(Joel et al., 2016)	<i>Sesbania Grandiflora</i> Ukuran partikel antara 43-46nm dan menunjukkan aktivitas fotokatalitik, aktivitas fotokatalitik dikuatkan dengan dopping Ce
<i>Ixora Coccinea</i>	Ukuran partikel 145.1 nm	(Yedurkar et al., 2016)	Pembentukan ZnO NPs ditandai dengan adanya puncak pada 302 dan 305 nm dari analisis spektrofotometer UV-Vis
<i>Passiflora edulis Sims. f. flavicarpa Deg. M.</i>	Bioreduksi ditunjukkan dengan adanya puncak UV pada 332 nm dari ekstrak daun, 296 nm dari ekstrak batang dan 326 nm dari ekstrak bunga	(Manokari and Shekhawat, 2016a)	
<i>Couroupita guianensis Aubl.</i>	Pembentukan nanopartikel ditunjukkan dengan spectra pada 290 nm – hingga 302 nm	(Manokari and Shekhawat, 2016b)	
Getah <i>Azadirachta indica</i>	Nilai energi celah pita (band gap energy) ZnO NPs bervariasi tergantung	(Sakthivel et al., 2016)	



Gambar 11. Pengaruh kadar ekstrak tanaman terhadap yield ZnO

Sintesis Nanopartikel Oksida Besi

Oksida besi yang tersedia dalam beberapa fase di alam. Oksida besi memiliki potensi yang cukup besar pada beberapa aplikasi industri dan lingkungan antara lain pada teknologi sensor, katalisis dan fotokatalisis. Oksida besi relatif inert, tidak beracun, dan hadir dalam organisme hidup.

Dari beberapa oksida besi nanopartikel yang dilaporkan, α - Fe_2O_3 atau disebut sebagai hematit adalah yang paling banyak dilaporkan. Hal ini karena kemudahan pembentukandan stabilitas fase dibandingkan yang lain. Dalam sintesis kimiawi konvensional, nanopartikel oksida besi (Fe NPs) disintesis dari campuran antara besi nitrat sebagai precursor dengan natrium borohidrat atau hidrazin hidrat yang berfungsi sebagai reduktor.

Pada perkembangan selanjutnya beberapa peneliti melaporkan penggunaan bahan kimia yang lebih aman seperti asam askorbat, glukosa dan sodium alginate (Saif et al., 2016). Tabel 4 menyajikan berbagai ekstrak tanaman dan hasil sintesis yang dilaporkan dari berbagai penelitian.

Sintesis Nanopartikel TiO_2

Nanopartikel titanium dioksida (TiO_2 NPs) merupakan material yang

menarik dengan sifat optik, antimikrobal dan stabilitas kimiawi yang bagus dan digunakan dalam berbagai aplikasi seperti pada industri pugmen, filler, katalis dan fotokatalis. Dalam menggunakan ekstrak tanaman beberapa prekursor dilaporkan antara lain $\text{TiO}(\text{OH})_2$, titanium tetraisopropoksida dan titanium dioksida.

Tabel 5 menyajikan beberapa penelitian sintesis TiO_2 NPs menggunakan beberapa ekstrak tanaman. Salah satu yang menarik dari sintesis menggunakan ekstrak *Calontrophis gigantea* yakni aktivitas anti larva *Haemaphysalis bispinosa* dengan nilai $\text{LC}_{50} = 35.22$ dan 9.15 mg/L.

Identifikasi TiO_2 yang terbentuk dilakukan menggunakan XRD dengan puncak-puncak spesifik untuk anatase yakni pada $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 47.9^\circ, 54.5^\circ, 62.8^\circ, 69.5^\circ$ dan 75.1° bersesuaian dengan bidang kisi 101, 004, 200, 105, 204, 116 dan 215 ((JCPDS No.21-1272).

Dari serangkaian penelitian-penelitian sintesis nanopartikel berbagai logam dan oksida logam dapat ditarik benang merah yakni adanya pemanfaatan bahan alam yang lebih aman dan dalam beberapa hal memberikan sumbangan kepada aktivitas biologis nanopartikel.

Tabel 4. Beberapa penelitian sintesis nanopartikel oksida besi dengan beberapa tanaman

Tanaman	Hasil	Referensi
<i>Citrus medica</i>	Fe ₂ O ₃ NPs memiliki aktivitas antibakteri terhadap E.coli	(Al-kalifawi, 2015)
<i>Piper betle</i>	Fe ₂ O ₃ NPs memiliki ukuran partikel rerata sebesar 60nm dan menunjukkan aktivitas fotokatalitik	(Leonard, 2015)
<i>The hijau, the Oolong, The hitam</i>	Fe NPs menunjukkan aktivitas katalitik pada proses reduksi klorobenzena secara Fenton	(Kuang et al., 2013)
<i>Eucalyptus Globulus</i>	Diperoleh nanopartikel campuran antara α -Fe ₂ O ₃ dan β -Fe ₂ O ₃	(Balamurugan et al., 2014)
<i>Tridax procumbens</i>	Nanopartikel memiliki aktivitas anti bakteri signifikan pada <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	(Senthil and Ramesh, 2012)
<i>Carica papaya</i>	α -Fe ₂ O ₃ dengan ukuran rerata partikel 33nm	(Latha and Gowri, 2014)
<i>Acanthophyllum Bracteatum</i>	Ukuran partikel 30-46 nm	(Omidvari et al., n.d.)

Tabel 5. Beberapa penelitian biosintesis TiO₂ NPs

Tanaman	Prekursor	Hasil	Referensi
<i>Euphorbia prostata</i>	TiO(OH) ₂	Ukuran nanopartikel 12-83nm	(Zahir et al., 2014)
<i>Calotropis gigantea against</i>	TiO(OH) ₂	Ukuran partikel 10nm	(Marimuthu et al., 2013)
<i>Vigna radiata</i>	TiO ₂	Nanopartikel yang diperoleh efektif pada bakteri gram positif dan gram negatif, aktivitas antioksidasi dan aktivitas sitotoksisitas terhadap osteosarcoma cell lines	(Chatterjee et al., 2016)
<i>Nyctanthes arbor-tristis</i>		Nanopartikel yang terbentuk berbentuk kubik dan sferik dengan ukuran 100-150nm	(M. and SSundraraja, 2011)
<i>Aloe vera</i>	Titanium dioksida	Nanopartikel memiliki energi celah pita 3,19eV	(Khadar et al., 2016)

Tanaman	Prekursor	Hasil	Referensi
<i>Nyctanthes arbor</i>	Titanium tetraisopropoksida	Ukuran partikel 100 to 150nm	
<i>Eclipta prostrata</i>	TiO(OH) ₂	Ukuran partikel 36-68 nm	(Rajakumar et al., 2012)
<i>Jatropha curcas</i>	TiO(OH) ₂	Ukuran partikel 25- 100 nm	(Hudlikar et al., 2012)
<i>Solanum trilobatum</i>	TiO(OH) ₂	Ukuran partikel rerata 70nm	(Rajakumar et al., 2014)
<i>Eclipta prostrate</i>	TiO(OH) ₂	Ukuran partikel 45,5 nm	(Krishnasamy et al., 2015)
<i>Azadirachta indica</i>	TiO ₂	Partikel berbentuk sferik degan ukuran 15 -42 nm	(Krishnasamy et al., 2015)

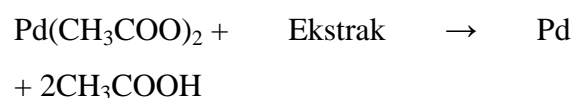
Nanopartikel Platinum dan Paladium

Biosintesis platinum dan palladium juga banyak dilaporkan meskipun tidak dalam jumlah yang sama dengan sintesis nanopartikel Ag atau Au. Faktor utamanya adalah karena kedua logam memiliki harga yang cukup mahal. Meski demikian kedua logam bersifat eksklusif terutama pada penanganan dan deteksi kanker. Dalam beberapa penelitian sintesis Pt dan Pd dengan menggunakan ekstrak tanaman mengambil precursor asam heksa kloro platinat (H₂PtCl₆) dan palladium asetat (Pd(CH₃COO)₂). Beberapa paper penting dalam sintesis Pt menggunakan ekstrak tanaman antara lain penggunaan ekstrak *Annacardium occidentale*, *Ocimum sanctum*, *Ocimum santum*, dan *Azadirachta indica* (A et al., 2016; C et al., 2012; Shenya et al., 2013).

Dilaporkan bahwa dengan menggunakan ekstrak *Annacardium*

occidentale diperoleh nanopartikel berbentuk batang yang ukurannya tergantung pada konsentrasi ekstrak yang ditambahkan. Adanya kandungan asam askorbat dan terpenoid ditengarai merupakan factor penentu reduksi Pt menggunakan *Ocimum sanctum*.

Sintesis palladium dilaporkan menggunakan ekstrak *Catharanthus roseus*, *Hippophae rhamnoides* dan *Sargassum bovinum*. Adanya senyawa fenolik pada ekstrak tanaman dapat mereduksi palladium asetat dengan reaksi sebagai berikut:.



Pembentukan nanopartikel ditandai dengan adanya puncak UV-Vis pada 360-400nm.

Kesimpulan

Berbagai ekstrak tanaman dilaporkan berperranan dalam sintesis

nanopartikel logam/oksida logam. Ukuran, bentuk dan aktivitas nanopartikel sangat tergantung pada jenis, konsentrasi dan kondisi sintesis nanopartikel dan selain itu peranan dan aktivitas nanopartikel bervariasi pada berbagai bidang. Mengingat potensi sumber daya alam Indonesia khususnya pada biodiversitas sangat besar, berbagai laporan ini membuka peluang bagi upaya green synthesis menggunakan ekstrak tanaman yang fungsional sehingga menghasilkan material dengan fungsi yang karakteristik.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Program Studi Kimia yang telah memberikan dukungan dana penelitian dalam skema Pengembangan Research Excellencies Program Studi 2016.

Pustaka

- A, Thirumurugan., P, Aswitha., C, Kiruthika., S, Nagarajan., Cristy, N., 2016, Green synthesis of platinum nanoparticles using *Azadirachta indica* – An eco-friendly approach, *Mater. Lett.*, **170**: 175-178.
- Ahmad, N., Sharma, S., 2012, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Ananas comosus*, *Green and Sustainable Chemistry*, **2**, 141–147.
doi:10.4236/gsc.2012.24020
- Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B.L., 2015, ScienceDirect Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **9**, 1–7. doi:10.1016/j.jrras.2015.06.006
- Al-kalifawi, E.J., 2015, Green synthesis Of Magnetite Iron Oxide Nanoparticles by Using Al-Abbasi (A.S.) Hund Fruit (*Citrus medica*) var. *Sarcodactylis Swingle* Extract and Used in Al-Qami River Water Treatment, *J. Nat.Si. Res.*, **5**, 125–135.
- Alagersamy, A., 2016, Anti-bacterial activities of silver nanoparticles synthesized from plant leaf extract of *Abutilon indicum* (L.) Sweet, *J.Nanostruct.Chem.*, **4**: 106-110. doi:10.1007/s40097-010106-1
- Ali, Z.A., Yahya, R., Sekaran, S.D., Puteh, R., 2016, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Apple Extract and Its Antibacterial Properties, *J.Mater. Environ.Sci.*, **3**, 907-916.
- Bala, N., Saha, S., Chakraborty, M., Maiti, M., Das, S., Basu, R., Nandy, P., 2014, RSC Advances Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Hibiscus subdariffa* leaf extract: effect of. *RSC Advances*, **5**, 4993–5003. doi:10.1039/C4RA12784F
- Balamurugan, M.G., Mohanraj, S., Kodhaiyolii, S., Pugalenti, V., 2014, National Conference on Green Engineering and Technologies for Sustainable Future-2014 *Ocimum sanctum* leaf extract mediated green synthesis of iron oxide nanoparticles: spectroscopic and microscopic studies National Conference on Green Engineering and Tec. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 201–204.
- C, S., A, S., P, D., S, M., S, R., G, S., N., P., 2012, Rapid biological synthesis

- of platinum nanoparticles using *Ocimum sanctum* for water electrolysis applications, *Bioprocess Biosyst Eng.* **35**, 827–833.
- Chatterjee, A., Nishanthini, D., Sandhiya, N., Abraham, J., 2016. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using *vigna radiata*, *Asian J.Pharm.Clinical Res.*, **9**, 4–7.
- Das, R.K., Bibhuti Bhusan Borthakur, U.B., 2010, Green synthesis of gold nanoparticles using ethanolic leaf extract of *Centella asiatica*, *Materials Letters*, **64**, 1445–1447.
- Das, R.K., Punuri Jayasekhar Babu, N.G., Sharma, P., Bora, U., 2012, Microwave-Mediated Rapid Synthesis of Gold Nanoparticles Using *Calotropis procera* Latex and Study of Optical Properties, *ISRN Nanomaterials*, Article ID 650759.
- Das, R.K., Sharma, P., Nahar, P., Bora, U., 2011, Synthesis of gold nanoparticles using aqueous extract of *Calotropis procera* latex, *Materials Letters*, **65**, 610–613.
- Dash, S.S., Bag, B.G., 2014, Synthesis of gold nanoparticles using renewable *Punica granatum* juice and study of its catalytic activity, *Applied Nanoscience*, **4**, 55–59. doi:10.1007/s13204-012-0179-4
- Dhayananthprabhu, J., Lakshmi Narayanan, R., Thiyagarajan, K., 2013, Facile Synthesis of Gold (Au) Nanoparticles Using *Cassia auriculata* Flower Extract, *Advanced Materials Research*, **678**, 12–16. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.678.12
- Dzimitrowicz, A., Jamróz, P., diCenzo, G.C., Sergiel, I., Kozlecki, T., Pohl, P., 2016, Preparation and characterization of gold nanoparticles prepared with aqueous extracts of Lamiaceae plants and the effect of follow-up treatment with atmospheric pressure glow microdischarge, *Arabian Journal of Chemistry, article in press*. doi:10.1016/j.arabjc.2016.04.004
- Fatimah, I., 2016, Green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Parkia speciosa* Hassk pods assisted by microwave irradiation, *Journal of Advanced Research*, **7**, 961–969. doi:10.1016/j.jare.2016.10.002
- Firdhouse, M.J., Lalitha, P., Sripathi, S.K., 2012, Novel synthesis of silver nanoparticles using leaf ethanol extract of *Pisonia grandis* (R . Br), *Der Pharma Chemica*, **4**, 2320–2326.
- Hudlikar, M., Joglekar, S., Dhaygude, M., Kodam, K., 2012, Green synthesis of TiO₂ nanoparticles by using aqueous extract of *Jatropha curcas* L . latex, *Materials Letters*, **75**, 196–199. doi:10.1016/j.matlet.2012.02.018
- Jafarizad, A., Safaee, K., Gharibian, S., Omidi, Y., Ekinci, D., 2015, Biosynthesis and In-vitro Study of Gold Nanoparticles Using *Mentha* and *Pelargonium* Extracts, *Procedia Materials Science*, **11**, 224–230. doi:10.1016/j.mspro.2015.11.113
- Jamdagni, P., Khatri, P., Rana, J.S., 2016, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nyctanthes arbor-tristis* and their antifungal activity, *Journal of King Saud University - Science*, doi:10.1016/j.jksus.2016.10.002
- Jayaseelan, C., Ramkumar, R., Rahuman, A.A., Perumal, P., 2013, Green synthesis of gold nanoparticles using seed aqueous extract of *Abelmoschus esculentus* and its antifungal activity, *Industrial Crops & Products*, **45**, 423–429. doi:10.1016/j.indcrop.2012.12.019
- JL, H., QB, L., DH, S., YH, L., YB, S., Yang X, *et al.*, 2017,. Biosynthesis of

- silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf, *Nanotechnology* 18 (10), 1-10.
- Joel, C., Badhusha, M.S.M., John, S., 2016, Green synthesis of ZnO Nanoparticles using Phyllanthus embilica Stem extract and their Antibacterial activity, *Der Pharmacia Lettre*, 8, 218–223.
- Khadar, A., Behara, D.K., Kumar, M.K., 2016, Synthesis and Characterization of Controlled Size TiO₂ Nanoparticles via Green Route using Aloe vera Extract, *Int.J.Sci.Res.*, 5, 1913–1916.
- Khalil, M.M.H., Ismail, E.H., El-Magdoub, F., 2012, Biosynthesis of Au nanoparticles using olive leaf extract: 1st Nano Updates, *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 431–437. doi:10.1016/j.arabjc.2010.11.011
- Krishnasamy, A., Sundaresan, M., Velan, P., 2015, Rapid phytosynthesis of nano-sized titanium using leaf extract of Azadirachta indica, *International Journal of ChemTech Research*, 8, 2047–2052.
- Krithiga, N., Rajalakshmi, A., Jayachitra, A., 2015,. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Leaf Extracts of Clitoria ternatea and Solanum nigrum and Study of Its Antibacterial ... Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Leaf Extracts of Clitoria ternatea and Solanum nigrum and Study of Its Antibacterial Effect against Common Nosocomial Pathogens, *Journal of Nanoscience*, Article ID: 928204. doi:10.1155/2015/928204
- Kuang, Y., Wang, Q., Chena, Z., Megharaj, M., Kuang, R., Wang, Q., Zuliang Chena Mallavarapu Megharajb, c, R.N.N., 2013, Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 410, 67–73.
- Kumar Mittal, A., Chisti, Y., Banerjee, U.C., 2013, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnology Advances*, 31, 346–356. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.01.003
- Kuppusamy, P., Yusoff, M.M., Maniam, G.P., Govindan, N., 2016, Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24, 473–484. doi:10.1016/j.jsps.2014.11.013
- Latha, N., Gowri, M., 2014, Bio Synthesis and Characterisation of Fe₃O₄ Nanoparticles Using Caricaya Papaya Leaves Extract, *Int.J. Sci.Res.*, 3, 1551–1556.
- Leonard, K., 2015, Green synthesis of mesoporous hematite (α - Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity, *Advanced Powder Technology* 24, 160–167. doi:10.1016/j.appt.2012.04.005
- M., S., SSundraraja, G., 2011, Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by nyctanthes arbor-tristis leaves extract, *Chalcogenide Lett.*, 8, 447–451.
- Manokari, M., Shekhawat, M.S., 2016a, Production of Zinc oxide nanoparticles using extracts of Passiflora edulis Sims . f . flavicarpa Deg ., *J.Biological Paper*, 47, 267–278.
- Manokari, M., Shekhawat, M.S., 2016b. Biogenesis of Zinc Oxide Nanoparticles using Couroupita guianensis Aubl . Extracts - A Green Approach, *World Sci.News*, 29, 135–145.

- Manokari, M., Shekhawat, M.S., 2016c, Journal of Biological Papers Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant extracts of *Leucas aspera* (Willd.) L., *Int.J., Biol.Papers*, **1**, 22–27.
- Marimuthu, S., Rahuman, A.A., Jayaseelan, C., Vishnu, A., Santhoshkumar, T., Velayutham, K., Bagavan, A., Kamaraj, C., Elango, G., Iyappan, M., Siva, C., Venkata, K., Rao, B., 2013, Acaricidal activity of synthesized titanium dioxide nanoparticles using *Calotropis gigantea* against *Rhipicephalus microplus* and *Haemaphysalis bispinosa*, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, **6**, 682–688. doi:10.1016/S1995-7645(13)60118-2
- Moldovan, B., David, L., Achim, M., Clichici, S., Filip, G.A., 2016, A green approach to phytomediated synthesis of silver nanoparticles using *Sambucus nigra* L. fruits extract and their antioxidant activity, *Journal of Molecular Liquids*, **221**, 271–278.
- Muralikrishna, T., Pattanayak, M., Nayak, P.L., 2014, Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using (ALOE VERA) Aqueous Extract, *World Journal of Nano Science & Technology*, **3**, 45–51. doi:10.5829/idosi.wjnst.2014.3.2.111
- Omidvari, A., Manteghi, F., Sohrabi, B., Afra, Y., 2014, A herbal extract for the synthesis of magnetite nanoparticles 2–5., *Sci. Forum*, doi:10.3390/ecsoc-18-b032
- R, M.C.R., Rajalaxshmi, A., 2016, Green Synthesis, Characterization of ZnO nanoparticles and Ceion doped ZnO nanoparticles assisted *Sesbania Grandiflora* for photocatalytic application, *Res.J. Mater.Sci.*, **4**, 1–6.
- Rajakumar, G., Rahuman, A.A., Jayaseelan, C., Santhoshkumar, T., Marimuthu, S., Kamaraj, C., Bagavan, A., Zahir, A.A., Kirthi, A.V., Elango, G., Arora, P., Karthikeyan, R., Manikandan, S., Jose, S., 2014, Solanum trilobatum extract-mediated synthesis of titaniumdioxide nanoparticles to control *Pediculus humanus capitis*, *Hyalomma anatolicum anatolicum* and *Anopheles subpictus*, *Parasitol Res.*, **113**, 469–479.
- Rajakumar, G., Rahuman, A.A., Priyamvada, B., Khanna, V.G., Kumar, D.K., Sujin, P.J., 2012, Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles, *Materials Letters*, **68**, 115–117. doi:10.1016/j.matlet.2011.10.038
- Raut, S., Thorat, P. V, Thakre, R., 2015, Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using *Ocimum Tenuiflorum* Leaves, *Int.J., Sci.Res.*, **4**, 2013–2016.
- Sadeghi, B., Mohammadzadeh, M., Babakhani, B., 2015, Green synthesis of gold nanoparticles using *Stevia rebaudiana* leaf extracts: Characterization and their stability, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **148**, 101–106. doi:10.1016/j.jphotobiol.2015.03.025
- Saif, S., Tahir, A., Chen, Y., 2016, Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications, *Nanomaerials*, 1–26. doi:10.3390/nano6110209
- Sakthivel, R., Mallika, J., Kannusamy, R., Rajendran, R., 2016, Green Synthesis of Antibacterial Zinc Oxide Nanoparticles Using Biopolymer *Azadirachta indica* Gum, *Oriental J.Chem.*, **32**(2), 955-963.
- Senthil, M., Ramesh, C., 2012, Biogenic synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles

- using *Tridax procumbens* leaf extract and its antibacterial activity on *Pseudomonas aeruginosa*, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, **7**, 1655–1661.
- Sharma, G., Sharma, A.R., Kurian, M., Bhavesh, R., Nam, J.S., Lee, S.S., 2014, Green synthesis of silver nanoparticle using *Myristica fragrans* (nutmeg) seed extract and its biological activity, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **9**, 325–332.
- Shenya, D.S., Philipa, D., Mathewb, J., 2013, Synthesis of platinum nanoparticles using dried *Anacardium occidentale* leaf and its catalytic and thermal applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **114**, 267–271.
- Song, J.Y., Jang, H.-K., Kim, B.S., 2009, Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts, *Process Biochemistry*, **44**, 1133–1138.
doi:10.1016/j.procbio.2009.06.005
- Sujitha, M. V., Kannan, S., 2013, Green synthesis of gold nanoparticles using Citrus fruits (*Citrus limon*, *Citrus reticulata* and *Citrus sinensis*) aqueous extract and its characterization., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **102**, 15–23.
doi:10.1016/j.saa.2012.09.042
- Umoren, S.A., Obot, I.B., Gasem, Z.M., 2014, Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Red Apple (*Malus domestica*) Fruit Extract at Room Temperature, *J. Mater. Environ. Sci.*, **5**, 907–914.
- Vankar, P.S., Shukla, D., 2012, Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric, *Applied Nanoscience*, **2**, 163–168. doi:10.1007/s13204-011-0051-y
- Vijayashree, I.S., Yallappa, S., Niranjana, P., Manjanna, J., 2014, Microwave assisted synthesis of stable biofunctionalized silver nanoparticles using apple fruit (*Malus domestica*) extract, *Adv. Matter Lett.*, **4**, 598–603. doi:10.5185/amlett.2014.5680
- VP, M., Muthukumar K., 2016, Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticles using weed plant, *Bioprocess Biosyst Eng.*, **39**, 401–411.
- Yedurkar, S., Maurya, C., Mahanwar, P., 2016, Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract — A Green Approach, *Open J.Synth. Res.Appl.*, 1–14. doi:10.4236/ojsta.2016.51001
- Zahir, A.A., Chauhan, I.S., Bagavan, A., Kamaraj, C., Elango, G., Shankar, J., Arjaria, N., 2014, Synthesis of Nanoparticles Using *Euphorbia prostrata* Extract Reveals a Shift from Apoptosis to G0 / G1 Arrest in *Leishmania donovani*, *J. Nanomedicine and Nanoscience*, **5**, 213-210. doi:10.4172/2157-7439.1000213
- Zia, M., 2016, Antioxidant , cytotoxic and antimicrobial activities of green synthesized silver nanoparticles from crude extract of *Bergenia ciliata*, *Future Journal of Pharmaceutical sciences*, **2**(1), 31-36. doi:10.1016/j.fjps.2016.03.001.