



SINTESIS NANOKOMPOSIT $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA DAN APLIKASINYA SEBAGAI ANTIBAKTERI

Zukhrufia Isna Pramadewi*) dan Sri Wahyuni

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima April 2015
Disetujui Mei 2015
Dipublikasikan Agustus 2015

Kata kunci:
antibacterial
nanocomposite
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis nanokomposit $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA dan aplikasinya sebagai antibakteri untuk mengetahui (i) pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ terhadap *band gap*, (ii) pengaruh metode pencampuran reaktan terhadap ukuran partikel, (iii) efektivitas kemampuan nanokomposit sebagai antibakteri. Komposit disintesis menggunakan metode sol gel dengan prekursor TiIPP dan TEOS. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, DR-UV, FT-IR untuk mengetahui ukuran partikel, *band gap* dan gugus fungsi yang muncul. Hasil analisis menunjukkan rasio mol SiO_2 10, 15 dan 20% menghasilkan nilai *band gap* sebesar 3,04; 3,09 dan 3,00 eV. Hasil analisis FT-IR menunjukkan vibrasi asimetris Si-O dari Si-O-Si muncul pada bilangan gelombang 1057,49; 1053,12 dan 1083,88 cm^{-1} . Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa nano-komposit metode A dan metode B memiliki ukuran partikel sebesar 11,05 dan 10,49 nm. Hasil uji kinerja menunjukkan bahwa nanokomposit $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA memiliki kemampuan sebagai antibakteri *E.coli*.

Abstract

The research on synthesis of nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA and its application as an antibacterial has been done to determine (i) the effect of mole ratio of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ to the band gap of synthesis result material, (ii) the effect of the method of mixing the reactants to the particle size, (iii) the effectiveness of the ability of nanocomposite as an antibacterial. The composites were synthesized using sol-gel method with TiIPP and TEOS as precursor. The material was characterized by XRD, DR-UV, FT-IR to determine particle size, the band gap and the dominant peak. The analysis results showed mole ratio of SiO_2 10, 15 and 20% yield band gap values by 3.04; 3.09 and 3.00 eV. FT-IR analysis results indicate Si-O asymmetric vibration of Si-O-Si in the wave number 1057.49; 1053.12 and 1083.88 cm^{-1} . Result of XRD analysis shows that nanocomposite method A and method B has a particle size of 11.05 and 10.49 nm. The test results showed that the performance nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA has the ability to be used as an *E.coli* antibacterial.

© 2015 Universitas Negeri Semarang

Pendahuluan

Nanokomposit merupakan suatu bahan yang dibuat dari penggabungan antara dua komponen berbeda yang salah satu atau keduanya berskala nanometer. TiO_2 memiliki potensi sebagai anti bakteri karena memiliki OH radikal yang mampu menginaktifkan bakteri. Spesies radikal reaktif (ROS) yang terdiri dari ($\text{OH}\cdot$ dan $\text{O}_2\cdot^-$) dihasilkan dari proses fotogenerasi pada permukaan titania merupakan zat oksidatif yang kuat untuk mendegradasi senyawa organik dari dinding dan membran sel bakteri (Hogg; 2005).

Sikong, *et al.* (2008) melaporkan bahwa aktivitas fotokatalis TiO_2 dapat ditingkatkan dengan penambahan *dopan* silika. Silika yang disisipkan dalam kerangka kristal TiO_2 dapat meningkatkan keasaman dan hidrofilitas pada permukaan. Keasaman TiO_2 menyebabkan peningkatan kemampuan hidrofilik dan mampu mengadsorpsi lebih banyak radikal OH. TiO_2 memiliki potensi sebagai anti bakteri yang ditambah SiO_2 mampu meningkatkan sifat *hardness*, transparansi dan kuat tarik, dan PVA yang akan menekan pertumbuhan partikel keduanya. PVA yang merupakan polimer, memiliki kemampuan untuk menstabilkan nanopartikel melalui mekanisme stabilisasi sterik (Pimpang & Chopuun; 2010). Penambahan polimer (PVA) secara efektif dapat menekan pertumbuhan partikel dan meningkatkan stabilitas dari hidrosol $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (Venckatesh *et al.*; 2012).

Silika sebagai *dopan* dalam TiO_2 memberikan efek positif yaitu peningkatan keasaman, sifat hidrofilitas dan sifat transparansi. Namun demikian, penambahan silika sebagai *dopan* dengan konsentrasi yang terlalu tinggi dapat memberikan pengaruh pada porositas, homogenitas pori, serta homogenitas sebaran (Hidayat; 2005). Pada penambahan mol SiO_2 yang cukup besar dapat memberikan *band gap* yang besar ataupun kecil. Hal ini dikarenakan adanya kenaikan level pada pita konduksi dan penurunan level pada pita valensi yang mengakibatkan jarak antara keduanya semakin jauh.

Metode pencampuran reaktan sangat mempengaruhi homogenitas molekul TiIPP dalam media reaksi maupun TEOS. Penambahan air yang di awal sintesis juga akan mempercepat hidrolisis. Homogenitas tinggi yakni ketika TTIP maupun TEOS dilarutkan dengan etanol. Homogenitas sangat mempengaruhi terbentuknya reaksi dan pertumbuhan partikel. Dimana homogenitas rendah menyebabkan

mikrofasa pemisahan di antara prekursor dan pelarut, sehingga pertumbuhan nanopartikel meningkat dengan nukleasi di *cluster*, yang mengarah ke partikel yang relatif lebih besar (Jafarzadeh *et al.*; 2005). Penelitian ini mempelajari pengaruh penambahan SiO_2 terhadap *band gap* dan pengaruhnya terhadap kinerja antibakteri. Penelitian ini juga mempelajari pengaruh metode pencampuran reaktan terhadap ukuran partikel.

Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: *X-Ray Diffraction* (Shimadzu), *Diffuse Reflectance-UV* (DR-UV) (Shimadzu UV-1700), *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) (Perkin Elmer), *Furnace* (Barnstead Thermolyne 1400), *oven* (Mettler), neraca analitik (Mettler Toledo), *magnetic stirrer hot plate*, inkubator (Mettler). Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah yaitu titanium (IV) isopropoxide (Aldrich), TEOS (Tetraetilortosilikat), etanol, HCl, Polivinil Alkohol (PVA), Nutrient agar dengan *grade pro analyst* buatan Merck, serta aquademin, biakan bakteri *E.coli*, pH indikator.

Titanium (IV) isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ sebanyak 8,8 mL dicampur dengan etanol 143 mL, diaduk selama 15 menit, ditambahkan TEOS sebanyak 0,67 mL untuk rasio mol SiO_2 10%, 1,08 mL untuk rasio mol SiO_2 15%, dan 1,55 mL untuk rasio mol SiO_2 20%, dan diaduk selama 1 jam lalu ditambah larutan asam klorida dan air deionisasi. Campuran diaduk selama 3 jam dan dipertahankan pada kisaran pH 3,5. Larutan PVA (1%) ditambahkan ke campuran dan diaduk selama 2 jam. Gel dikeringkan pada suhu kamar. Akhirnya campuran itu dipanaskan pada 120°C selama satu jam. Kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam. Hasilnya diuji dengan DR-UV dan FT-IR. Selanjutnya hasil terbaik diuji pengaruh metode pencampuran reaktan.

Pengujian pengaruh metode pencampuran reaktan dilakukan dengan cara sebagai berikut Metode A: Titanium (IV) isopropoxide sebanyak 8,8 mL dicampur dengan etanol 143 mL, larutan diaduk selama 15 menit, lalu ditambahkan TEOS dengan rasio mol terbaik yang telah diujikan diaduk 1 jam dan ditambah larutan asam klorida lalu ditambah air deionisasi, diaduk selama 3 jam, dipertahankan pada kisaran pH 3,5. Metode B: TEOS dengan rasio mol terbaik dicampur dengan etanol 143 mL, larutan diaduk selama 15 menit, lalu ditambahkan Titanium (IV) isopropoxide sebanyak 8,8 mL diaduk 1 jam, lalu ditambah

larutan asam klorida lalu ditambah air deionisasi, diaduk selama 3 jam, dipertahankan pada kisaran pH 3,5. Sol metode A dan B masing-masing ditambah larutan PVA (1%) ditambahkan ke campuran pada laju 4 tetes/menit dan diaduk selama 2 jam. Gel dikeringkan pada suhu kamar. Lalu campuran itu dioven pada 120°C selama satu jam. Dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam. Hasilnya diuji dengan XRD.

Pengujian aktivitas antibakteri dilakukan dengan cara memastikan alat gelas yang akan digunakan disterilisasi dengan cara mencuci bersih alat, lalu dibungkus dengan kertas dan dioven pada suhu 170°C selama 2 jam. Membuat media agar erlenmeyer dan dilarutkan dalam 100 mL aquades. Larutan dipanaskan hingga homogen, disterilkan dengan autoklaf selama 15 menit dan larutan ditunggu hangat lalu dituangkan ke dalam cawan petri. Selanjutnya ditambahkan sebanyak 100 µL inokulum ke dalam cawan petri sambil dihomogenkan dan dibiarkan menjadi padatan pada suhu kamar. Media agar yang telah padat diisi masing-masing TSP, alkohol dan TSP yang nantinya akan disinari UV. Sampel kemudian diinkubasikan pada suhu 37°C selama 24 jam. Daerah bening pada sekitar sampel diukur diameternya.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis Difusi Reflektansi. Hasil analisis dapat dilihat grafik antara $[F(R)hv]$ melawan hv .

Tabel 1. Hasil Perhitungan *band gap*

Sampel	<i>Band gap</i>
TiO ₂ /SiO ₂ -PVA 10%	3,04
TiO ₂ /SiO ₂ -PVA 15%	3,09
TiO ₂ /SiO ₂ -PVA 20%	3,00

Nilai di atas menunjukkan bahwa energi *gap* TiO₂/SiO₂-PVA masih berada dalam rentang semikonduktor. Semakin kecil *band gap* maka efisiensi yang dihasilkan semakin besar. Penambahan SiO₂ dapat mempengaruhi nilai *band gap*. *Band gap* terkecil diberikan oleh SiO₂ 20% mol sebesar 3,00 eV. Besarnya energi *gap* (Eg), posisi energi pita konduksi dan pita valensi akan menentukan karakter fotokatalis dalam hal kebutuhan energi foton yang diperlukan untuk mengaktifkan dan berapa kekuatan oksidasi atau reduksinya setelah diaktifkan (Gunlazard dan Tjahjanto; 2001:3). Penambahan SiO₂ mampu mencegah pertumbuhan kristal dan menurunkan energi *gap*. Nanopartikel TiO₂ murni memiliki energi *gap* sebesar 3,2 eV (Sikong *et al.*;

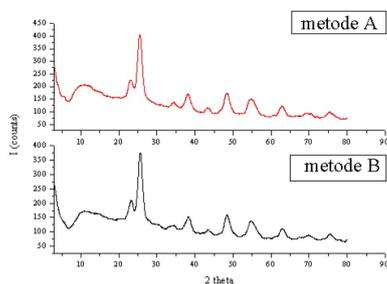
2008). Hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan energi *gap* setelah penambahan SiO₂. *Band gap* kecil akan memudahkan partikel melakukan loncatan pada pita valensi ke pita konduksi, namun juga rentan mengalami rekombinasi. Elektron yang mengalami eksitasi lalu bermigrasi menuju Si dan terperangkap dalam Si sehingga rekombinasi e⁻/h⁺ dapat ditekan dan h⁺ leluasa berdifusi ke permukaan semikonduktor. Nilai Eg TiO₂/SiO₂-PVA yang sesuai dengan nilai Eg TiO₂ secara teori juga menunjukkan bahwa TiO₂/SiO₂-PVA akan memiliki kemampuan fotokatalitik yang baik jika diujikan untuk mendegradasi dinding sel bakteri *E.coli*.

Karakterisasi gugus-gugus fungsional dipelajari dengan spektrofotometer FT-IR pada bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹. Hasil analisis menunjukkan bahwa terdapat serapan pada bilangan gelombang 3500-3300 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur -OH dari gugus SiOH dan TiOH. Bilangan gelombang yang dihasilkan pada daerah serapan ini masing-masing komposit TSP 10, 15 dan 20% yaitu 3369,78; 3391,34 dan 3218,45 cm⁻¹.

Bilangan gelombang 1650-1610 cm⁻¹ menunjukkan bahwa terdapat pita serapan pada komposit TSP 10, 15 dan 20% masing-masing sebesar 1623,08; 1624,7; 1622,35 cm⁻¹. Serapan tersebut merupakan vibrasi tekuk -OH yang berasal dari TiOH. Vibrasi asimetris Si-O dari Si-O-Si muncul pada bilangan gelombang 1200-900 cm⁻¹, hal ini diperlihatkan oleh TSP 10, 15 dan 20% pada bilangan gelombang 1057,49; 1053,12 dan 1083,88 cm⁻¹. Pada bilangan gelombang 1100-920 cm⁻¹ merupakan vibrasi Ti-O-Si yang menunjukkan telah terbentuk komposit TiO₂/SiO₂. Hasil ini mengindikasikan bahwa nanokomposit TSP dipreparasi dengan mengkombinasikan nanopartikel TiO₂ dan SiO₂. Analisis dengan difraksi sinar X dilakukan dengan menggunakan *X-ray Diffractometer*, tabung anoda Cu. Difraktogram untuk TiO₂/SiO₂-PVA metode A dan TiO₂/SiO₂-PVA metode B ditampilkan pada Gambar 1.

Pada difraktogram TiO₂/SiO₂-PVA metode A dan B terdapat refleksi dengan intensitas yang tajam pada daerah $2\theta = 25,5875^\circ$ untuk metode A dan $2\theta = 25,4790^\circ$ untuk metode B yang merupakan puncak karakteristik TiO₂ dengan bentuk *anatase*. Dari difraktogram TiO₂/SiO₂-PVA metode A dan B tidak terlihat puncak TiO₂ secara jelas di daerah 2θ sebelum 20° . Hal ini dapat terjadi karena puncak TiO₂ baik *anatase* maupun *rutile* tidak muncul pada

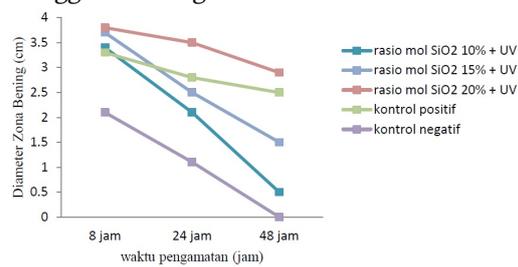
2θ kurang dari 20° . Puncak TiO_2 mulai terlihat antara $2\theta = 25^\circ$ hingga $2\theta = 75^\circ$. Puncak ini terlihat jelas pada $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 62^\circ$. Pada $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA metode A memiliki intensitas yang hampir sama pada $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA metode B. Hal ini terjadi karena tumpang tindih puncak TiO_2 dan SiO_2 . Sedangkan pada $2\theta = 25^\circ$ terjadi *splitting* puncak menjadi dua yang disebabkan karena munculnya puncak SiO_2 . Puncak ini merupakan puncak TiO_2 dengan bentuk *anatase*. Daerah $2\theta = 48^\circ$ juga menunjukkan puncak dari TiO_2 dengan bentuk *anatase*. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA hasil sintesis telah memiliki kesesuaian dengan material TiO_2 dari data *Powder Diffraction File* (PDF) nomor 84-1286 yaitu kristal fase *anatase*.



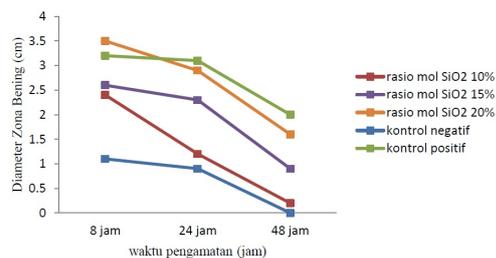
Gambar 1. Difraktogram difraksi sinar X dari $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA

Dari data difraksi sinar X dapat diketahui bahwa ukuran kristal tunggal yang dihasilkan yaitu 11,05 nm untuk $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA metode A dan 10,49 nm untuk $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA metode B. Rasio volume TEOS lebih kecil daripada volume TiIPP, sehingga memberikan homogenitas tinggi pada metode B karena semakin banyak jumlah pelarut, semakin tinggi homogenitas larutan. TiIPP memiliki sifat lebih mudah terhidrolisis dibanding TEOS sehingga akan mudah menggumpal dan memberikan homogenitas rendah. Berdasarkan hasil penelitian Sikong *et al.* (2008) ukuran kristal yang terbentuk dari $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ *anatase* pada suhu kalsinasi 500°C adalah 23,64 nm. Dengan menggunakan metode yang sama, penelitian ini mendapatkan ukuran partikel lebih kecil karena adanya penambahan PVA 1 % yang mampu mencegah terjadinya aglomerasi antarpartikel. PVA yang merupakan polimer, memiliki kemampuan untuk menstabilkan nanopartikel melalui mekanisme stabilisasi sterik (Pimpang & Chopuun; 2010). Hal ini disebabkan karena PVA merupakan *emulsifier* dari golongan polimer yang mempunyai rantai karbon (gugus hidrofob) yang panjang dan berat molekul yang tinggi dan bisa membentuk rintangan sterik yang besar di sekeliling material sehingga mencegah bergabungnya partikel-partikel.

TiO_2 nanokomposit memiliki kemampuan mengoksidasi yang kuat dan aktivitas katalitik. Efek antibakteri memiliki efisiensi 60-100% dalam proses inaktivasi yang disebabkan oleh ukuran partikel yang kecil dan lebih banyak situs aktif dalam melakukan reaksi katalitik. *Hole* yang terbentuk bila TiO_2 disinari UV akan bereaksi dengan H_2O terserap atau OH pada permukaan katalis untuk membentuk radikal hidroksil. Elektron bisa bereaksi dengan *oxygen vacancies* dan membentuk ion superoksida. Radikal hidroksil dan ion superoksida bisa mengoksidasi senyawa organik atau sel bakteri dan jamur yang terserap pada permukaan katalis sehingga mikroorganisme mati.



Gambar 2. Zona hambatan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA disinari UV terhadap bakteri *E.coli*



Gambar 3. Zona hambatan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA disinari UV terhadap bakteri *E.coli*

Gambar 2. dan 3. menunjukkan visualisasi uji aktivitas antibakteri untuk sampel $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA disinari UV, kontrol positif dan negatif. Tampak bahwa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA disinari UV lebih aktif untuk bakteri *E. coli*, ditunjukkan dengan diameter hambatan yang lebih besar, daripada $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA tanpa disinari UV dan kontrol positif memberikan diameter hambatan yang cenderung konstan. Semakin besar penambahan SiO_2 , semakin besar daya hambatan terhadap bakteri. Permukaan silika tanpa modifikasi maupun dimodifikasi dapat menghambat pertumbuhan sel (aktivitas sitotoksik). Dari hasil tersebut, dapat diketahui bahwa aktivitas fotokatalitik $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA dapat memperbesar daya hambatan pertumbuhan bakteri *E.coli* dibandingkan tanpa disinari UV, karena OH radikal yang terbentuk dihasilkan dari reaksi fotokatalitik $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -PVA yang mampu menekan pertumbuhan

bakteri. Fotokatalis TiO₂ akan mengoksidasi air menghasilkan OH radikal yang akan melisis dinding sel bakteri. Proses ini berlangsung jika *hole* pada pita valensi fotokatalis menerima elektron dari CoA sel bakteri membentuk CoA dimmer. Dimerisasi CoA akan menghambat respirasi dan menyebabkan kematian bakteri.

Energi *gap* yang kecil akan memudahkan partikel melakukan loncatan pada pita valensi ke pita konduksi, namun juga rentan terjadi rekombinasi. Loncatan tersebut meninggalkan keadaan kosong yang disebut *hole*. Air yang teradsorpsi di permukaan TiO₂ dioksidasi oleh *hole* sehingga terbentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil bereaksi dengan molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi CO₂ dan H₂O dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung atom-atom halogen. Semakin kecil energi *gap*, semakin mudah membentuk radikal hidroksil dan semakin bagus aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi sel bakteri. TSP 20% memberikan hasil terbaik karena memiliki energi *gap* paling kecil.

Simpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa TiO₂/SiO₂-PVA dengan rasio mol SiO₂ 20% memberikan *band gap* terbaik sebesar 3,00 eV. Ukuran kristal terkecil dihasilkan dari metode B, namun pengaruh metode pencampuran reaktan tidak memberikan hasil yang berbeda secara signifikan. Kinerja antibakteri paling efektif diberikan oleh TiO₂/SiO₂-PVA dengan rasio mol SiO₂ 20% disinari UV. Nanokomposit

TiO₂/SiO₂-PVA menghasilkan ukuran 10-20 nm yang termasuk dalam kelompok nanopartikel.

Daftar Pustaka

- Gunlazuardi, J. dan Tjahjanto, R.T. 2001. Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ Sebagai Fotokatalis: Keterkaitan Antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalis. *Makara Jurnal Penelitian Universitas Indonesia*, 5(2): 81-91
- Hidayat, S. 2005. *Sintesis Material Photovoltaic TiO₂-SiO₂ Melalui Proses Sol-Gel dengan Pengontrol Hidrolisis Asetil Asetonat*. Skripsi. Surakarta: Kimia FMIPA Universitas Negeri Surakarta
- Jafarzadeh, M., Rahman, I.A., Sipaut, C.S. 2005. Synthesis of Silica Nanoparticles by Modified Sol-Gel Process: The Effect of Mixing Modes of the Reactants and Drying Techniques. *J. Sol Gel. Sci. Technol*, 50: 328-336
- Pimpang, P., Chopuun, S. 2010. Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol. *Chiang Mai of Journal Science*, 38 (1): 31-38
- Hogg, S. 2005. *Essential Microbiology*. The University of Glamorgan. John Wiley & Sons. Ltd. UK
- Sikong, L., Jiraporn, D., Kalayanee, K., dan Sutham, N. 2008. Effect of Doped SiO₂ and Calcinations Temperature on Phase Transformation of TiO₂ Photocatalyst Prepared by Sol Gel Method. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 30 (3): 385-386
- Venckatesh, R., Balachandaran, K., Sivaraj, R. 2012. Synthesis and Characterization of Nano TiO₂/SiO₂: PVA Composite-a Novel Route. *Int. Nano Letters*, 2(1): 25-29