

Green Synthesis Nanopartikel Perak-Gelatin dengan Ekstrak Limbah Kulit Manihot esculenta untuk Aplikasi Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

¹Septi Aprilia, ²Siti Shofiyatun, ³Isnanik Juni Fitriyah, ⁴Soni Yuniur Erlangga

^{1,2}ITS PKU Muhammadiyah Surakarta, Jawa Tengah, Indonesia

³Pendidikan IPA Universitas Negeri Malang, Jawa Timur, Indonesia

⁴Department of Physics Education, Universitas Sarjanawiyata Tamansiswa, Indonesia

Korespondensi: septi@itspku.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.70115/ijsta.v2i1.224>

Article Info

Article history:

Received : April 21, 2024

Revised : May 25, 2024

Accepted : June 30, 2024

Keywords:

Green Syntesis;

Nanopartikel; Perak;

Gelatin, AgNPs; SERS

ABSTRACT

This study aims to develop a green synthesis method of silver nanoparticles (AgNPs) by utilising cassava (Manihot esculenta) peel waste extract and gelatin as reducing and stabilising agents for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) applications. This synthesis technique promotes environmentally friendly principles by using natural materials that are easily available, cost-effective, and reduce the use of hazardous chemicals. The synthesis results show that the silver nanoparticles obtained have high stability and are able to increase the intensity of the Raman signal, allowing the detection of molecules at very low concentrations. Characterisation of AgNPs includes analysis using UV-Vis spectroscopy, TEM, XRD, as well as SERS performance measurements. This research shows that green chemistry-based synthesis methods can produce high-quality nanoparticles with high efficiency, so they have the potential to be widely applied in various chemical sensor applications that require high sensitivity.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.

@2024 AHS Publisher

PENDAHULUAN

Peningkatan minat penelitian sejak pengamatan pertama terhadap surface enhanced raman scettering (SERS) selama 30 tahun diketahui terus berkembang, terutama setelah adanya laporan penelitian mengenai peningkatan SERS raksasa pada akhir tahun 1990-an. Berbagai jenis bentuk logam substrat yang umumnya berbahan dasar emas dan perak terbukti menimbulkan SERS. Namun, teknik SERS dalam penerapan sebenarnya menunjukkan hambatan bahwa sinyal raman dari molekul sampel hanya berada pada substrat dengan

permukaan kasar atau susunan fitur skala nano di dalam cangkang logam (Lee dan Zhang, 2013).

Berbagai nanopartikel logam mulia terutama yang berasal dari substrat emas dan perak telah menarik minat peneliti sebagai substrat aktif. Sensor berbasis substrat tersebut diaplikasikan terhadap SERS untuk deteksi sensitif berbagai senyawa kimia pada tingkat konsentrasi rendah, bahkan tingkat molekul tunggal. Strategi dalam peningkatan dan pengoptimalan kinerja sistem penginderaan optik SERS telah banyak diselidiki yang mana kebanyakan dari penelitian yang sudah ada berfokus pada peningkatan faktor atau enhancement factor (EFs). Peningkatan sinyal ini telah dijelaskan berdasarkan mekanisme dasar kimia dan elektromagnetik (Doan dkk., 2022).

Mekanisme kimia dalam polarisasi molekul memerlukan kemisorpsi analit pada permukaan nanopartikel untuk membentuk kompleks transfer muatan. Mekanisme kimia ini bertanggung jawab atas EF sekitar 10—100. Di samping itu, mekanisme elektromagnetik lebih penting dalam peningkatan yang tinggi terhadap hamburan raman. Hal ini didasarkan pada penggabungan bidang elektromagnetik dan resonansi plasmon permukaan substrat SERS. Selain EF, kinerja sensor SERS dinilai juga berdasarkan kemampuannya dalam mendeteksi analit atau sensitivitas penginderaan sehingga diperlukan hasil batas deteksi yang rendah dan jangkauan deteksi linier yang lebar. Adapun kemampuan pengulangan dan reproduksibilitas serta persiapan substrat yang sederhana tidak dapat diabaikan (Doan dkk., 2022).

Upaya pembuatan nanopartikel emas dan perak sebagai substrat SERS telah menghasilkan EF yang tinggi sehingga memungkinkan deteksi analit dengan sensitivitas tinggi. Namun, kelemahan utama yaitu persiapan yang rumit, efisiensi rendah, biaya produksi tinggi, dan kebutuhan peralatan sintesis yang mahal. Oleh karena itu, penelitian lebih lanjut mengenai metode yang efektif dengan menerapkan konsep green chemistry yang ramah lingkungan dan ekonomis dalam sintesis nanopartikel sebagai substrat untuk sensor berbasis SERS sangat dibutuhkan (Doan dkk., 2022).

Penulisan ini mengusulkan penggunaan metode “hijau” untuk menghasilkan koloid AgNP berbentuk 0D (bola) dengan teknik reduksi menggunakan ekstrak limbah kulit singkong dari spesies *Manihot esculenta* dengan penambahan gelatin yang merupakan polimer alam sehingga harapannya dapat berperan sebagai agen stabilizer untuk mencegah terjadinya aglomerasi molekul AgNP. Perak dipilih karena logam yang stabil dan lebih ekonomis dibandingkan logam lain, sedangkan limbah kulit singkong dipilih karena ekonomis yang diketahui kemampuannya dalam mereduksi Ag. Produk AgNP yang terbentuk kemudian akan diendapkan menggunakan metode drop-drying pada substrat aluminium pada suhu kamar. Kinerja SERS dengan substrat AgNP dianalisis sensitivitas, stabilitas, dan reproduktifitasnya.

Berdasarkan telaah di atas, beberapa rumusan masalah yang akan dikaji pada tulisan ini yaitu 1). bagaimana penerapan prinsip green synthesis dalam metode sintesis nanopartikel perak (AgNP) dengan gelatin dan ekstrak kulit *Manihot esculenta*; 2). bagaimana peran masing-masing substrat gelatin dan ekstrak kulit *Manihot esculenta* terhadap kinerja AgNP sebagai sensor SERS; dan 3). bagaimana kinerja sensor SERS yang dilengkapi substrat AgNP.

METODE

Penelitian ini menggunakan metode telaah pustaka atau literature review, yang bertujuan untuk mengidentifikasi, mengevaluasi, dan mensintesis literatur yang relevan mengenai green synthesis nanopartikel perak-gelatin untuk Aplikasi Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). Pendekatan ini memungkinkan analisis mendalam terhadap hasil-hasil penelitian yang telah dipublikasikan, sehingga dapat memberikan gambaran komprehensif tentang perkembangan green synthesis nanopartikel perak-gelatin.

Sumber data yang digunakan dalam penelitian ini mencakup artikel jurnal, buku, prosiding konferensi, dan dokumen terkait lainnya yang diperoleh dari database ilmiah terpercaya. Analisis data dilakukan dengan pendekatan kualitatif menggunakan metode tematik untuk mengidentifikasi pola, tema, dan tren dalam literatur. Langkah-langkah analisis meliputi identifikasi tema utama, sintesis informasi, dan evaluasi kritis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) adalah sebuah teknik spektroskopi yang meningkatkan intensitas sinyal raman dengan menggunakan substrat yang memiliki sifat-sifat khusus, biasanya berupa nanostruktur logam seperti emas, perak, atau tembaga. SERS memanfaatkan fenomena plasmon permukaan yang terjadi ketika cahaya memicu osilasi kolektif dari elektron bebas di permukaan nanostruktur logam. Osilasi ini menghasilkan peningkatan medan elektromagnetik lokal yang signifikan di dekat permukaan nanostruktur yang pada gilirannya meningkatkan intensitas sinyal raman dari molekul yang berada di dekatnya (Peng dkk., 2012).

Teknik ini memungkinkan deteksi molekul pada konsentrasi yang sangat rendah sehingga tidak mungkin dideteksi dengan spektroskopi raman konvensional. SERS telah menjadi alat yang sangat berharga dalam berbagai bidang seperti kimia, biologi, ilmu material, dan forensik karena sensitivitas dan kemampuannya untuk memberikan informasi spesifik tentang struktur molekul (Peng dkk., 2012). Selain itu, surface-enhanced raman scattering (SERS) merupakan fenomena fisika yang terjadi ketika raman scattering dari molekul teradsorpsi pada permukaan kasar atau nanopartikel logam mulia mengalami peningkatan yang signifikan. Penemuan SERS pada tahun 1970-an telah membuka peluang bagi pengembangan sensor berbasis SERS yang sensitif untuk mendeteksi berbagai senyawa kimia dalam konsentrasi rendah, bahkan hingga tingkat molekul tunggal (Doan dkk., 2022).

Mekanisme peningkatan sinyal dalam SERS dapat dijelaskan melalui dua mekanisme dasar yaitu mekanisme kimia (CM) dan mekanisme elektromagnetik (EM). Mekanisme kimia memerlukan kemisorpsi analit pada permukaan nanopartikel untuk membentuk kompleks transfer muatan yang bertanggung jawab atas faktor peningkatan (EFs) sekitar 10–100. Sementara itu, mekanisme elektromagnetik berperan lebih penting dalam peningkatan yang lebih besar dari sinyal raman scattering. Mekanisme EM didasarkan pada kopling antara medan elektromagnetik insiden dan resonansi plasmon permukaan dari substrat SERS. Peningkatan EM umumnya terjadi di beberapa wilayah spesifik yang disebut hotspot termasuk ujung dan sudut tajam dari nanopartikel serta celah kecil di antaranya yang biasanya lebih kecil dari 10 nm. Peningkatan SERS yang berasal dari persimpangan ini dapat menghasilkan nilai EF hingga 10^{12} (Doan dkk., 2022).

B. Nanopartikel Perak (AgNP)

Nanopartikel perak (AgNP) adalah partikel nano dengan ukuran dalam kisaran nanometer (biasanya antara 1 sampai 100 nanometer). AgNP memiliki sifat fisik, kimia, dan biologis yang unik karena ukurannya yang sangat kecil dan luas permukaan yang relatif besar terhadap volumenya. Sifat-sifat ini termasuk resonansi plasmon permukaan yang kuat. Resonansi plasmon ini merupakan osilasi kolektif elektron bebas di permukaan nanopartikel yang dapat dipicu oleh cahaya. Fenomena ini memberikan AgNP kemampuan untuk meningkatkan medan elektromagnetik di sekitarnya dan digunakan dalam berbagai aplikasi, termasuk sebagai substrat dalam teknik spektroskopi Surface-Enhanced Raman Scattering

(SERS) untuk meningkatkan sensitivitas deteksi molekul pada konsentrasi rendah (Peng dkk., 2012).

Keunggulan penggunaan nanopartikel perak (AgNP) dalam konteks SERS terletak pada kemampuannya untuk meningkatkan sinyal raman secara signifikan dari molekul target. Nanopartikel perak memiliki sifat plasmon permukaan yang kuat dan dapat menghasilkan medan elektromagnetik yang diperkuat di dekat permukaan ketika terkena cahaya pada frekuensi tertentu. Peningkatan medan ini memungkinkan deteksi molekul pada konsentrasi yang sangat rendah yang tidak mungkin dicapai dengan teknik raman konvensional (Peng dkk., 2012).

Akan tetapi, AgNP memiliki kekurangan dalam kinerja SERS. Penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa kekurangan AgNP seringkali berkaitan dengan stabilitas dan dispersibilitas nanopartikel. Nanopartikel perak yang tidak dilapisi atau dilapisi dengan bahan yang tidak optimal dapat mengalami aglomerasi sehingga mengurangi area permukaan aktif untuk interaksi dengan molekul target dan menurunkan efektivitas SERS. Selain itu, nanopartikel yang tidak stabil dapat mengalami perubahan dalam sifat optik dan fisiknya seiring waktu sehingga berdampak negatif pada reproduktivitas dan sensitivitas metode SERS (Lee dan Zhang, 2013).

C. Green Synthesis Nanopartikel

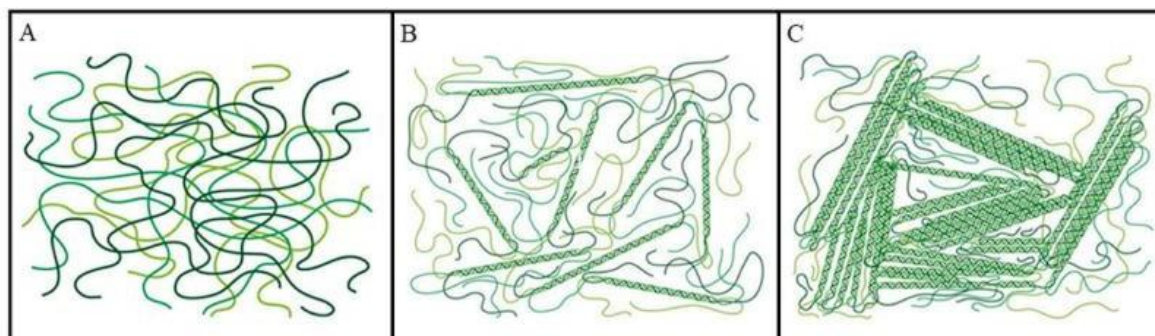
Metode hijau dalam sintesis nanopartikel merujuk pada proses pembuatan nanopartikel yang ramah lingkungan dengan melibatkan penggunaan bahan kimia yang tidak berbahaya, meminimalkan limbah berbahaya, dan seringkali memanfaatkan proses yang efisien dan berkelanjutan (Lee dan Zhang, 2013). Sintesis hijau nanopartikel perak (AgNPs) mengacu pada penggunaan metode ramah lingkungan dan bahan biokompatibel untuk menghasilkan AgNP, yaitu partikel perak dengan dimensi pada skala nano. Pendekatan ini dianggap "hijau" karena menghindari penggunaan bahan kimia beracun dan kondisi keras yang biasanya dikaitkan dengan metode sintesis kimia konvensional (Zhang dkk., 2012).

Dalam penulisan ide riset makalah ini, metode hijau yang diterapkan dalam sintesis nanopartikel perak melibatkan penggunaan gelatin dan limbah kulit singkong (*Manihot esculenta*) sebagai agen pereduksi dan stabilisasi. Proses sintesis ini dilakukan dalam satu langkah sederhana dan ramah lingkungan. Metode ini menghindari penggunaan bahan kimia berbahaya dan menghasilkan limbah yang minimal. Selain itu, metode ini sangat mudah untuk direproduksi sehingga menunjukkan potensi aplikasi yang luas dalam teknologi SERS.

D. Gelatin Sebagai Agen Stabilizer

Gelatin adalah polimer protein yang diperoleh dari kolagen. Kolagen yang diperoleh ini merupakan komponen utama dari tulang, kulit, dan jaringan ikat hewan. Gelatin terbentuk melalui proses hidrolisis parsial kolagen. Proses ini mengubah kolagen menjadi bentuk yang larut dalam air dan dapat digunakan dalam berbagai aplikasi. Gelatin dikenal dengan sifat gelling-nya yang unik sehingga membuatnya populer sebagai agen pengental dan stabilisator dalam berbagai aplikasi seperti industri makanan, aplikasi farmasi, dan fotografi (Kowsalya dkk., 2020). Gelatin memiliki komposisi asam amino yang mencakup residu asam karboksilat dan residu amina yang berkontribusi pada pembentukan lapisan pelindung di sekitar nanopartikel perak serta membantu dalam proses reduksi ion perak selama sintesis (Lee dan Zhang, 2013).

Struktur molekul gelatin dapat diklasifikasikan menjadi struktur heliks dan struktur kumparan acak. Struktur gelatin dalam larutan air terutama bergantung pada hubungan antara suhu larutan dan suhu heliks-ke-koil (suhu denaturasi). Ketika suhu larutan lebih tinggi dari suhu denaturasi, ikatan hidrogen intra dan antarmolekul gelatin terputus, menyebabkan transisi dari struktur triple helix ke struktur kumparan acak (Zhang dkk., 2020).



Gambar 1. Struktur Gelatin (A) kumparan amorf, (B) triple helix dan koil, (C) bundel triple helix dan koil (Cappola dkk., 2012)

Selain itu, molekul gelatin dapat membentuk struktur molekul teratur dalam gel gelatin, seperti kumparan amorf, heliks dan kumparan rangkap tiga, serta kumpulan heliks dan kumparan rangkap tiga. Struktur sekunder film gelatin dipengaruhi oleh metode dan kondisi ekstraksi, yang dapat menghasilkan pembentukan rantai polipeptida yang teratur (rantai α -, β -, dan γ) (Zhang dkk., 2020).

E. Limbah Kulit Singkong (*Manihot esculenta*)

Manihot esculenta juga dikenal di berbagai dunia sebagai singkong, yuca, atau tapioka adalah tanaman tropis yang diakui sebagai salah satu sumber pangan pokok utama. Akar tanaman ini merupakan sumber karbohidrat yang penting dan menyediakan nutrisi bagi lebih dari 2 miliar orang di seluruh dunia. Singkong adalah sumber karbohidrat terbesar ketiga setelah beras dan jagung di wilayah tropis. Tanaman ini memiliki bagian yang dapat dimakan, yaitu umbi, dan bagian yang tidak dapat dimakan seperti daun, batang, kulit umbi, residu berserat, dan rimpang. Kulit umbi singkong, residu berserat, dan daunnya kaya akan pati, dan bagian-bagian ini mengandung glukosida sianogenik. Meskipun sering dianggap sebagai limbah, kulit umbi singkong dapat digunakan sebagai pakan ternak atau diolah lebih lanjut untuk aplikasi lain, seperti dalam sintesis nanopartikel perak (AgNPs) yang ramah lingkungan (Kowsalya dkk., 2020).

Kulit singkong (*Manihot esculenta*) digunakan dalam sintesis AgNP sebagai sumber bahan alami yang mengandung senyawa fitokimia. Senyawa fitokimia dalam kandungan kulit singkong ini mampu berperan sebagai agen pereduksi dan penstabil dalam proses sintesis. Senyawa fitokimia seperti karbohidrat, tanin, dan saponin yang terdapat dalam ekstrak kulit singkong berkontribusi pada pembentukan dan stabilitas AgNP. Penggunaan limbah biologis seperti kulit singkong tidak hanya menawarkan metode yang ramah lingkungan dan hemat biaya untuk menghasilkan AgNP, tetapi juga membantu dalam pengelolaan limbah dengan cara yang berkelanjutan (Kowsalya dkk., 2020).

F. Green Synthesis Gelatin-AgNPs dengan Ekstrak Kulit *Manihot esculenta*

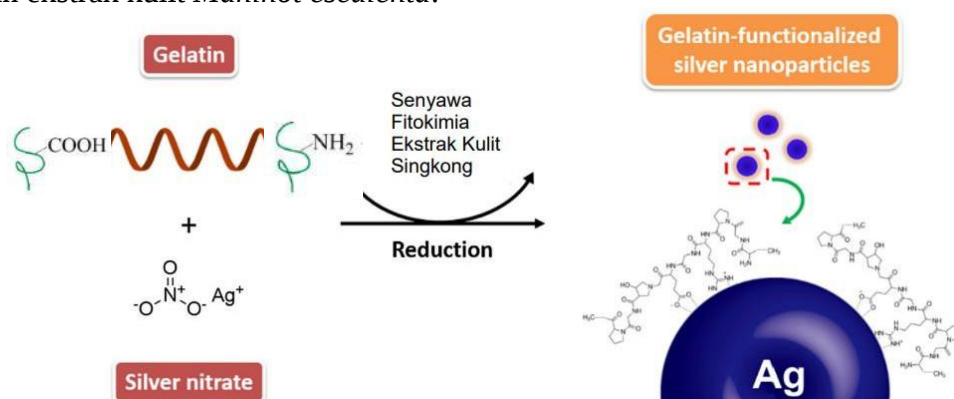
Adapun metode hijau yang digunakan dalam sintesis AgNP dijelaskan berdasarkan poin-poin di bawah ini yang mana dilengkapi gambar ilustrasi dari berbagai studi literatur.

1. Preparasi ekstrak kulit singkong (*Manihot esculenta*)

Proses ekstraksi *Manihot esculenta*, khususnya kulit umbi singkong melibatkan beberapa langkah yaitu kulit singkong dipisahkan dari umbinya, dibersihkan, dan dikeringkan di tempat yang teduh. Setelah kering, kulit singkong digiling hingga menjadi bubuk kasar. Bubuk kulit singkong sebanyak 3 gram dicampur dengan 50 ml air suling berulang sebanyak dua kali. Campuran tersebut kemudian direbus selama 20 menit pada suhu 55-60°C. Campuran didinginkan kemudian campuran disaring menggunakan kertas saring Whatman No. 1. Ekstrak dalam pelarut air yang dihasilkan disimpan dalam lemari es dan digunakan untuk eksperimen lebih lanjut (Kowsalya dkk., 2020).

2. Sintesis Gelatin-AgNPs dengan agen pereduksi ekstrak kulit *Manihot esculenta*

Nanopartikel Ag disintesis melalui metode reduksi dengan proses biosintesis dari gelatin dan ekstrak kulit *Manihot esculenta*.



Gambar 2. Modifikasi Ilustrasi Sintesis Gelatin-AgNPs dengan agen pereduksi ekstrak kulit *Manihot esculenta* (Luo dkk., 2019)

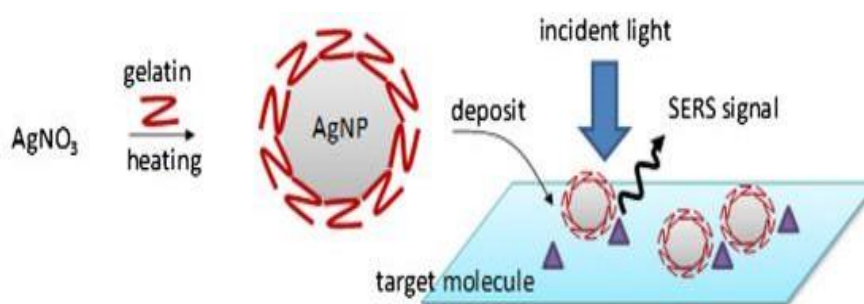
Ekstrak kulit singkong sebanyak 20 mL dan gelatin sebanyak 10 mL dicampurkan dengan larutan 1mM AgNO_3 (dalam prosesnya mendapat perbandingan ini boleh saja dilakukan optimasi dengan memvariasikan volume konsentrasi) yang kemudian distirer selama beberapa jam-hari. Perubahan warna diamati dan dianalisis keberadaan puncak absorbansi serapan AgNPs yang khas di khas. Selain itu, dapat dilakukan berbagai optimasi seperti pH dan suhu yang dapat dioptimalkan untuk mencapai sintesis AgNPs yang efisien dan menghasilkan partikel dengan ukuran dan dispersi yang diinginkan.

3. Karakterisasi

Selain UV-Vis, dilakukan berbagai karakterisasi untuk memastikan dan menentukan keberadaan dan ukuran nanopartikel yang terbentuk di antaranya menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR) untuk menentukan gugus fungsi rentang puncak AgNPs; X-Ray Diffraction (XRD) menentukan kristalinitas khas dari AgNP 0D; Particle Size Analyzer (PSA) atau Dynamic Light Scattering (DLS) menentukan ukuran dan distribusi partikel AgNP; TEM untuk mengetahui morfologi, ukuran, dan distribusi ukuran nanopartikel; SEM mengetahui morfologi nanopartikel AgNP, dan Zeta potensial untuk mengetahui muatan permukaan yang terbentuk. Dalam karakterisasi ini, berbagai peneliti hanya menggunakan beberapa instrumen tidak harus semua instrumen digunakan.

4. Pengukuran Spektroskopi Raman

Pengukuran Raman dilakukan dengan menggunakan mikroskop Raman, seperti Renishaw inVia Raman microscope. Dalam proses pengukuran, sumber eksitasi yang digunakan adalah emisi dari laser ion argon dengan panjang gelombang 514.5 nm. Selama pengukuran raman, puncak silikon pada 520.7 cm^{-1} digunakan untuk mengkalibrasi monokromator. Intensitas laser diukur di posisi sampel menggunakan Pocket Laser Power Meter. Setiap sampel diukur setidaknya tiga kali di lokasi yang berbeda untuk memastikan konsistensi sinyal intensitas dalam area sampel yang telah dikeringkan (Lee dan Zhang, 2013).



Gambar 3. Skema depicting sintesis Gel-AgNP dan deteksi SERS pada molekul target

G. Hasil Sintesis Gelatin-AgNPs dengan Ekstrak Kulit *Manihot esculenta* dan Penerapannya dalam Aplikasi Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

Sintesis hijau merupakan sintesis dengan prinsip ramah lingkungan yang mengacu pada proses produksi menggunakan agen biologis seperti ekstrak tumbuhan, mikroorganisme, enzim, atau sumber daya alam lainnya. Metode ini dianggap ramah lingkungan karena biasanya menghindari atau meminimalkan penggunaan bahan kimia dan pelarut beracun, serta dilakukan dalam kondisi ringan seperti suhu dan tekanan sekitar. Pendekatan sintesis ramah lingkungan menjadi semakin penting karena sejalan dengan prinsip-prinsip kimia hijau (*green chemistry*) dengan tujuan untuk mengurangi terjadinya bahaya risiko lingkungan dan biologis yang berkaitan dengan metode sintesis kimia tradisional (Kowsalya dkk., 2020).

Penulisan ide riset makalah ini menawarkan penerapan metode sintesis hijau dalam pembuatan nanopartikel perak (AgNP) karena metode ini memberikan pendekatan yang ramah lingkungan dan berkelanjutan, mengurangi penggunaan bahan kimia berbahaya, dan menghindari dampak negatif terhadap lingkungan dan kesehatan. Penggunaan gelatin dan ekstrak kulit umbi singkong (*Manihot esculenta*) sebagai agen pereduksi dan penstabil dalam sintesis AgNP tidak hanya memanfaatkan bahan alami yang biokompatibel dan mudah didapat, tetapi juga menghasilkan nanopartikel dengan aktivitas antibakteri yang signifikan. Hal ini mendukung prinsip-prinsip kimia hijau yang menekankan pengurangan limbah, penggunaan energi yang efisien, dan pengembangan proses yang aman bagi kesehatan manusia dan lingkungan (Salaheldin dkk., 2017).

Hasil AgNP yang disintesis dengan prinsip sintesis hijau menggunakan gelatin sebagai capping agen menunjukkan peningkatan stabilitas dan dispersibilitas. Gelatin berfungsi sebagai agen pereduksi dan stabilisasi selama proses sintesis sehingga memungkinkan pembuatan nanopartikel dalam satu langkah yang sederhana dan ramah lingkungan. Nanopartikel perak yang dilapisi gelatin menunjukkan stabilitas yang sangat baik, dengan sifat optik dan fisik yang tidak berubah selama setidaknya satu tahun penyimpanan di bawah kondisi suhu ruang dan cahaya, serta setelah perlakuan sentrifugasi berulang kali. Selain itu, gelatin yang hidrofilik pada permukaan nanopartikel menjaga agar

nanopartikel terpisah satu sama lain dan mencegah kontak langsung antara molekul sampel dengan permukaan perak untuk menjaga aktivitas SERS yang tinggi (Lee dan Zhang, 2013).

Hasil biosintesis nanopartikel perak (AgNP) dengan penerapan prinsip sintesis hijau menggunakan ekstrak kulit umbi singkong (*Manihot esculenta*) menunjukkan beberapa karakteristik penting yaitu proses biosintesis AgNP memiliki ciri khas perubahan warna campuran reaksi menjadi coklat yang menandakan terbentuknya AgNP. Perubahan warna ini disebabkan oleh eksitasi getaran resonansi plasmon permukaan (surface plasmon resonance, SPR). Nanopartikel perak yang disintesis menunjukkan puncak absorpsi pada 434.4 nm dalam spektrum UV-Vis yang merupakan ciri khas dari AgNP. Morfologi dan ukuran AgNP dilakukan dari analisis menggunakan mikroskop elektron transmisi resolusi tinggi (HR-TEM) yang mengungkapkan bahwa AgNPs yang terbentuk berbentuk sferis dengan rentang ukuran 10 – 45 nm. Analisis spektroskopi dispersi energi sinar-X (EDX) dan difraksi sinar-X (XRD) mengonfirmasi keberadaan perak elemental dan sifat kristalin dari AgNPs. AgNPs yang disintesis menunjukkan aktivitas antimikroba yang signifikan terhadap patogen yang terkait dengan makanan. Integrasi AgNPs ke dalam matriks biopolimer gelatin meningkatkan sifat mekanik dan penghalang film nanokomposit (Kowsalya dkk., 2020).

Mekanisme sintesis hijau nanopartikel perak (AgNP) yang dilapisi gelatin melibatkan penggunaan gelatin sebagai agen pereduksi dan stabilisasi. Gelatin, yang merupakan campuran protein dan peptida yang berasal dari kolagen, digunakan untuk membentuk lapisan pelindung pada nanopartikel perak yang disintesis *in situ* dalam gelatin itu sendiri. Selama proses sintesis, residu amine dalam gelatin perlahan-lahan mereduksi ion perak di bawah suhu reaksi yang meningkat. Akibatnya, lapisan gelatin melindungi permukaan nanopartikel perak yang dihasilkan. Oleh karena, gelatin mengandung lebih banyak residu asam amino yang mengandung asam karboksilat dibandingkan dengan residu asam amino yang mengandung amina muatan keseluruhan dari nanopartikel perak yang dilindungi gelatin menjadi negatif. Hal ini konsisten dengan pengamatan bahwa potensial zeta dari nanopartikel perak yang dilindungi gelatin diukur berada dalam kisaran -10 hingga -20 mV. Nanopartikel perak yang dilindungi gelatin dapat mengalami agregasi pada pH lebih rendah dari netral sementara tetap stabil pada pH netral hingga tinggi.

Proses sintesis ini sangat mudah dan dapat direproduksi sehingga berpotensi diterapkan dalam berbagai aplikasi terutama teknologi SERS. Nanopartikel perak yang dilindungi gelatin sangat mudah disintesis dalam reaksi satu pot berbeda dengan nanopartikel emas yang diisolasi dengan cangkang silika atau alumina yang memerlukan proses pelapisan cangkang yang rumit. Dengan demikian, mekanisme sintesis hijau nanopartikel perak yang dilapisi gelatin melibatkan penggunaan gelatin sebagai agen pereduksi dan stabilisasi yang membentuk lapisan pelindung pada nanopartikel.

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) adalah sebuah teknik spektroskopi yang meningkatkan intensitas sinyal raman dengan menggunakan substrat yang memiliki sifat-sifat khusus, biasanya berupa nanostruktur logam seperti emas, perak, atau tembaga. SERS memanfaatkan fenomena plasmon permukaan yang terjadi ketika cahaya memicu osilasi kolektif dari elektron bebas di permukaan nanostruktur logam. Osilasi ini menghasilkan peningkatan medan elektromagnetik lokal yang signifikan di dekat permukaan nanostruktur yang pada gilirannya meningkatkan intensitas sinyal raman dari molekul yang berada di dekatnya (Peng dkk., 2012).

Perbedaan utama antara pengukuran SERS tanpa substrat nanopartikel perak (AgNP) dan dengan adanya substrat AgNP terletak pada intensitas sinyal raman yang dihasilkan. Dalam pengukuran SERS tanpa substrat AgNP, sinyal raman yang dihasilkan oleh molekul yang diuji cenderung sangat lemah atau bahkan tidak terdeteksi karena tidak ada peningkatan

yang disebabkan oleh efek permukaan yang diperkuat (surface-enhanced). Sebaliknya, ketika substrat AgNP digunakan, terjadi peningkatan yang signifikan dalam intensitas sinyal Raman karena efek SERS yang dihasilkan oleh nanopartikel perak. Dengan demikian, penggunaan substrat AgNP dalam aplikasi SERS sangat penting untuk mendeteksi dan meningkatkan sinyal Raman dari molekul yang diuji, yang memungkinkan deteksi molekul pada konsentrasi yang sangat rendah yang tidak mungkin terdeteksi tanpa bantuan efek SERS dari nanopartikel perak (Lee dan Zhang, 2013).

Kinerja nanopartikel perak yang dilapisi gelatin dalam aplikasi SERS menunjukkan peningkatan yang signifikan, terutama dalam hal stabilitas dan dispersibilitas dalam air. Gelatin berperan sebagai agen pereduksi dan stabilisasi, yang tidak hanya memudahkan proses sintesis tetapi juga meningkatkan stabilitas nanopartikel perak sehingga mempertahankan aktivitas SERS yang tinggi. Nanopartikel perak yang dilindungi oleh gelatin mampu mendeteksi sinyal SERS bahkan pada konsentrasi rendah dari molekul reporter Raman khas, seperti RuBPY dan R6G pada 100 nM, serta melamin dan asam folat pada 10 μ M. Lapisan hidrofilik gelatin pada permukaan nanopartikel membantu menjaga agar nanopartikel tetap terpisah satu sama lain dan mungkin mencegah kontak langsung antara molekul sampel dengan permukaan perak, yang penting untuk menjaga aktivitas SERS. Ini menunjukkan bahwa gelatin-protected silver nanoparticles memiliki potensi yang besar untuk digunakan dalam berbagai aplikasi SERS (Lee dan Zhang, 2013).

Kinerja nanopartikel perak yang dilapisi gelatin dalam aplikasi SERS didukung oleh beberapa bukti yang dijelaskan dalam literatur. Pertama, gelatin-protected silver nanoparticles menunjukkan kemampuan untuk mendeteksi sinyal SERS pada konsentrasi yang sangat rendah dari molekul reporter Raman khas, seperti RuBPY dan R6G pada 100 nM, serta melamin dan asam folat pada 10 μ M. Ini menunjukkan sensitivitas yang tinggi dari nanopartikel tersebut dalam aplikasi SERS. Kedua, gelatin yang berfungsi sebagai capping agen memberikan stabilitas yang besar dan dispersibilitas dalam air pada nanopartikel perak, yang penting untuk aplikasi SERS. Lapisan hidrofilik gelatin pada permukaan nanopartikel membantu menjaga agar nanopartikel tetap terpisah satu sama lain dan mungkin mencegah kontak langsung antara molekul sampel dengan permukaan perak. Hal ini penting untuk menjaga aktivitas SERS yang tinggi.

Proses sintesis nanopartikel perak yang dilapisi gelatin sangat mudah dan dapat direproduksi, yang menunjukkan potensi aplikasi yang luas dalam teknologi SERS. Metode sintesis ini lebih sederhana dibandingkan dengan metode yang memerlukan pelapisan cangkang yang rumit, seperti pada nanopartikel emas yang dilapisi dengan silika atau alumina. Keempat, hasil pengukuran SERS menunjukkan bahwa nanopartikel perak dengan konsentrasi gelatin yang berbeda menunjukkan intensitas Raman yang bervariasi, dengan 0.05 dan 0.025 wt% gelatin-AgNPs menunjukkan intensitas Raman yang lebih tinggi dibandingkan dengan 0.1 wt% gelatin-AgNPs. Ini menunjukkan bahwa konsentrasi gelatin yang optimal dapat meningkatkan aktivitas SERS dari nanopartikel perak. Keseluruhan bukti ini menunjukkan bahwa nanopartikel perak yang dilapisi gelatin memiliki kinerja yang sangat baik dalam aplikasi SERS (Lee dan Zhang, 2013). Kombinasi antara reduksi dan stabilisasi dengan gelatin dan ekstrak kulit singkong diharapkan meningkatkan efisiensi terbentuknya permukaan aktif untuk meningkatkan sensitivitas pada aplikasi SERS.

KESIMPULAN

Penerapan sintesis hijau nanopartikel perak menggunakan metode reduksi dan stabilisasi oleh gelatin dan ekstrak kulit singkong (*Manihot esculenta*) merupakan metode yang sederhana, efisien, dan ramah lingkungan dengan mengedepankan prinsip green chemistry. Nanopartikel perak yang terbentuk mampu meningkatkan sinyal raman sehingga

meningkatkan sensitivitas sensor untuk mendeteksi molekul pada konsentrasi yang sangat rendah. Hal ini menunjukkan bahwa Gelatin-AgNP dengan ekstrak kulit singkong dapat meningkatkan kerja dari SERS dalam pengukuran sampel molekul uji. Oleh karena itu, nanopartikel perak yang dilapisi gelatin dengan tambahan agen pereduksi ekstrak kulit singkong (*Manihot esculenta*) telah berhasil menunjukkan penerapan metode hijau satu langkah yang efisien untuk aplikasi Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). Lapisan gelatin memberikan perlindungan yang meningkatkan stabilitas nanopartikel dan memungkinkan redispersi yang efektif dalam berbagai pelarut. Nanopartikel ini menunjukkan aktivitas SERS yang tinggi, mampu mendeteksi sinyal dari berbagai molekul analit pada konsentrasi rendah. Metode sintesis yang mudah dan dapat direproduksi dengan menawarkan pendekatan yang menjanjikan untuk aplikasi SERS. Kombinasi ekstrak kulit singkong (*Manihot esculenta*) sebagai agen pereduksi diharapkan meningkatkan efisiensi reduksi dalam kondisi ringan yaitu pada suhu ruang dan pH netral.

Berdasarkan hasil penelitian dan pengembangan nanopartikel perak yang dilapisi gelatin untuk aplikasi SERS beberapa saran yang dapat diberikan yaitu melakukan optimasi konsentrasi gelatin untuk mengoptimalkan konsentrasi gelatin yang digunakan dalam sintesis nanopartikel perak; melakukan studi stabilitas jangka panjang dalam berbagai kondisi lingkungan akan berguna untuk memahami kinerja mereka dalam aplikasi nyata; pengujian dengan berbagai molekul analit lain dapat membantu menentukan kegunaan nanopartikel ini dalam berbagai aplikasi SERS; dan mengembangkan metode sintesis alternatif yang mungkin lebih cepat atau lebih murah sehingga dapat diakses untuk peneliti dan industri.

DAFTAR PUSTAKA

- Coppola, M., Djabourov, M., & Ferrand, M. (2012). Unified Phase Diagram of Gelatin Films Plasticized by Hydrogen Bonded Liquids. *Polymer*, 53: 1483–1493.
- Doan, M.Q., Anh, N.H., Quang, N.X., Dinh, N.X., Tri, D.Q., Huy, T.Q. and Le, A.T. (2022). Ultrasensitive detection of methylene blue using an electrochemically synthesized SERS sensor based on gold and silver nanoparticles: roles of composition and purity on sensing performance and reliability. *Journal of Electronic Materials*, 51: 150-162.
- Kowsalya, E., MosaChristas, K., Balashanmugam, P., Manivasagan, V., Devasena, T. and Jaquiline, C.R.I. (2021). Sustainable use of biowaste for synthesis of silver nanoparticles and its incorporation into gelatin-based nanocomposite films for antimicrobial food packaging applications. *Journal of Food Process Engineering*, 44(3): 1-13.
- Lee, C. and Zhang, P. (2013). Facile synthesis of gelatin-protected silver nanoparticles for SERS applications. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(6): 823-826.
- Luo, L.J., Lin, T.Y., Yao, C.H., Kuo, P.Y., Matsusaki, M., Harroun, S.G., Huang, C.C. and Lai, J.Y. (2019). Dual-functional gelatin-capped silver nanoparticles for antibacterial and antiangiogenic treatment of bacterial keratitis. *Journal of colloid and interface science*, 536: 112-126.
- Peng, Q., Wang, N., Zhu, Y., Hu, J., Peng, H., Li, L., Zheng, B., Du, J. and Xiao, D. (2019). Hydrophobic AgNPs: one-step synthesis in aqueous solution and their greatly enhanced performance for SERS detection. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(34): 10465-10470.

- Salaheldin, H.I., Almalki, M.H. and Osman, G.E. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using bovine skin gelatin and its antibacterial effect on clinical bacterial isolates. *IET nanobiotechnology*, 11(4): 420-425.
- Zhang, T., Xu, J., Zhang, Y., Wang, X., Lorenzo, J.M. and Zhong, J. (2020). Gelatins as emulsifiers for oil-in-water emulsions: Extraction, chemical composition, molecular structure, and molecular modification. *Trends in Food Science & Technology*, 106: 113-131.
- Zhang, Y., Liu, S., Wang, L., Qin, X., Tian, J., Lu, W., Chang, G. and Sun, X. (2012). One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS, H₂O₂, and glucose sensing. *Rsc Advances*, 2(2): 538-545.