

Sintesis Cu(II)/Silika dengan Metode Sol-Gel Sebagai Antibakteri Terhadap *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus*

Synthesis of Cu(II)/Silica By Sol-Gel Method As An Antibacterial Agent Against Escherichia coli and Staphylococcus aureus

Lisa Tania, Karna Wijaya, Wega Trisunaryanti

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA,
Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara Yogyakarta 55281

Email: lisatania07@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan sintesis Cu(II)/silika dengan metode *sol-gel* sebagai material antibakteri terhadap *Escherichia coli* (*E.coli*) dan *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*). Proses *sol-gel* dilakukan dengan mereaksikan TEOS, H₂O, HCl, etilen glikol dan CuCl₂. Konsentrasi CuCl₂ divariasikan 0,25; 0,5; 0,75; 1; dan 1,25 M. Perlakuan pemanasan pada proses *sol-gel* dilakukan dengan variasi kombinasi *microwave* dan oven. Proses *aging* dilakukan selama 24 jam. Cu(II)/silika dikarakterisasi dengan metode *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), difraksi sinar-X (XRD), dan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Konsentrasi ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika ditentukan dengan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS). Kandungan Cu pada Cu(II)/silika ditentukan dengan *X-Ray Fluorescence* (XRF). Porositas Cu(II)/silika ditentukan melalui adsorpsi *monolayer* gas N₂. Uji antibakteri dilakukan dengan menghitung jumlah bakteri yang masih hidup setelah kontak dengan Cu(II)/silika melalui metode *plate count*.

Hasil analisis XRF menunjukkan bahwa konsentrasi CuCl₂ 0,25 M memberikan kandungan Cu yang optimum dalam Cu(II)/silika sebesar 38,4%. Cu(II)/silika A yang disintesis dengan pemanasan pada oven 150°C selama 3 jam setelah dikeringkan dengan *microwave* dan melalui proses *aging* menghasilkan Cu(II)/silika optimum karena menunjukkan konsentrasi ion Cu(II) yang paling sedikit lepas dari Cu(II)/silika setelah dianalisis dengan AAS yaitu sebesar 10,35%. Cu(II)/silika dengan konsentrasi 163 ppm mampu membunuh *E.coli* dan *S.aureus* dari konsentrasi 1,5x10⁶ CFU/mL menjadi 0 CFU/mL dengan waktu kontak selama 2 jam, sedangkan silika dengan konsentrasi yang sama tidak menunjukkan efek antibakteri terhadap *E.coli* maupun *S.aureus*.

Kata kunci: Cu(II)/silika, metode *sol-gel*, perlakuan pemanasan, *aging*, material antibakteri

Abstract

Synthesis of Cu(II)/silica by sol-gel method as antibacterial material against *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) has been done. The sol-gel process was carried out by reacting TEOS, H₂O, HCl, ethylene glycol and CuCl₂. Heat treatment was done a combination of microwave and oven. Aging processes were done for 24h. The Cu(II)/silica was then characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction method (XRD), and Transmission Electron Microscopy (TEM). The Cu(II) ions released from Cu(II)/silica was determined by AAS. Cu content in Cu(II)/silica was determined by X-Ray Fluorescence (XRF). The porosity of materials was determined by monolayer adsorption of N₂ gas. The antibacterial test was done by calculating the number of bacteria surviving after contacted with Cu(II)/silica by plate count method.

The XRF analysis results showed that CuCl_2 0.25 M produced the optimum Cu content 38.4% in Cu(II)/silica. Cu(II)/silica synthesized by heating in the oven at 150°C for three h after drying by microwave and aging resulted in the optimum Cu(II)/silica due to the least release of Cu(II) ions from Cu(II)/silica when analyzed by AAS (10.35%). The Cu(II)/silica with concentration of 163 ppm could kill *E.coli* and *S.aureus* from concentration of 1.5×10^6 CFU / mL to 0 CFU/mL in 2 h contact time. On the other hand, silica with the same concentration to that of the Cu(II)/silica showed no antibacterial effect against *E.coli* and *S.aureus*.

Keywords: Cu(II)/silica, sol-gel method, heat treatment, aging, antibacterial material

1. Pendahuluan

Dewasa ini perkembangan dalam metode preparasi dan aplikasi material sangatlah pesat, sehingga aplikasi material yang terbentuk akan semakin luas. Metode *sol-gel* memungkinkan untuk memodifikasi material sehingga menghasilkan material baru dengan sifat-sifat baru (Jeon *et al.*, 2003). Silika *gel* dapat disintesis dengan metode *sol-gel* menggunakan prekursor silikon alkoksida atau larutan silikat. Silika *gel* merupakan material kimia yang dapat digunakan sebagai *slow release agent* yang dapat melepaskan ion-ion logam yang semula berada di dalam menjadi ke luar matriks secara sedikit demi sedikit. Ion logam yang lepas tersebut dapat bertindak sebagai antibakteri akibat adanya muatan positif ion logam dan muatan negatif di dalam membran sel bakteri yang akan mengakibatkan terjadinya tarik menarik antara ion logam dan bakteri sehingga menyebabkan kematian bakteri (Barkow and Gabbay, 2005). Silika merupakan material yang sangat menjanjikan sebagai material pembawa dalam aplikasi bahan antibakteri (Matthews *et al.*, 2010).

Silika yang membawa antibiotik seperti *ciprofloxacin* terbukti efektif sebagai bahan antibakteri *E.coli* dan *L.lactis* (Rosemary *et al.*, 2006). Bahan antibakteri yang berasal dari material anorganik juga mempunyai kelebihan dalam hal keamanan, daya tahan yang baik dan memiliki ketahanan terhadap panas yang lebih baik dibandingkan bahan antibakteri yang berasal dari bahan organik (Husheng *et al.*, 2008). Beberapa penelitian sebelumnya, telah mengembangkan ion logam seperti Ag(I) ke dalam beberapa material pembawa sebagai material antibakteri antara lain, Ag/ Al_2O_3 -Montmorillonit (Rositaningsih, 2006), Ag-Zeolit (Aryasari, 2005; Monteiro *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009), Ag-mullite (Saleh *et al.*, 2011), Ag-silika (Duhan *et al.*, 2010; Egger *et al.*, 2009; Tanahashi *et al.*, 1995), dan Ag-Au-silika (Podbielska *et al.*, 2009), namun ion Ag(I) memiliki toksisitas yang tinggi terhadap tubuh, sehingga kurang dapat diaplikasikan sebagai bahan antibakteri bagi manusia. Ag juga memiliki kelemahan berupa sifatnya yang tidak stabil (Li *et al.*, 2002).

Ion logam lainnya seperti Cu(II) dan Zn(II), juga telah diembankan kedalam beberapa material seperti Cu-zeolit dan Zn-zeolit (Kaali *et al.*, 2011), Cu/ SiO_2 (Trapalis *et al.*, 2003), namun kandungan logam yang terdapat pada material tersebut relatif sedikit (kurang dari 10%), sehingga kurang efektif dan efisien jika digunakan sebagai antibakteri. Tembaga (Cu) terbukti memiliki daya antibakteri yang tinggi dan toksisitas yang rendah sehingga ion Cu(II) dapat digunakan sebagai alternatif material antibakteri pengganti perak. Walaupun ion logam yang berperan sebagai antibakteri, namun bagaimana menahan dan melepaskan ion logam secara tepat dari suatu material

merupakan persoalan penting dalam hal perkembangan dan aplikasi material antibakteri berbasis ion logam.

Pada sintesis Cu(II)/silika dengan metode *sol-gel*, reaksi pengikatan berlangsung bersamaan dengan proses pembentukan padatan sehingga diharapkan lebih banyak ion Cu(II) yang terperangkap dalam matriks silika *gel*. Pengujian aktivitas antibakteri Cu(II)/silika dilakukan terhadap dua jenis bakteri yaitu *E.coli* yang merupakan bakteri gram negatif dan *S.aureus* yang merupakan bakteri gram positif (Jawetz, 1999). Pengujian antibakteri dilakukan dengan menghitung jumlah bakteri yang masih hidup setelah kontak dengan Cu(II)/silika melalui metode *plate count*.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah TEOS, HCl 37%, etilen glikol, CuCl₂ buatan *Merck*, alkohol 70%, bakteri *Escherihcia coli* (ATCC 35218), bakteri *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), media *nutrient agar* (oxid), media *nutrient broth* (oxid), larutan NaCl fisiologis. Alat yang digunakan adalah peralatan gelas, *stirer*, oven (Memmert, Germany), *microwave* (Sharp, Magnetron 2M167B), wadah PP, vorteks, *sentrifuge* (Kokusan H-107), cawan petri, *autoclave*, *laminar airflow*, mikropipet 100-1000 μ L (Biohit) dan inkubator (Laboratorium Mikrobiologi Fakultas Farmasi UGM). Untuk karakterisasi material Cu(II)/silika, peralatan yang digunakan adalah Difraktometer sinar-X (Multiflex, Rigaku), FTIR (Shimadzu Prestige-21), *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS Perkin Elmer 5100 PC), *X-Ray Fluoresence* (PAN Analytical Minipal 4 UM Malang), BET (Quantachrome Novawin) dan *Transmission Electron Microscopy* (JEOL, JEM-1400).

2.2 Prosedur Kerja

Preparasi silika berbahan dasar TEOS

Sebanyak 2,2 mL etilen glikol dicampur dengan 6,6 mL TEOS, kemudian ditambahkan dengan 1,4 mL HCl 37% yang sudah dilarutkan ke dalam 13 mL akuabides. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam sampai homogen. *Sol* tersebut dipanaskan dengan *microwave* 270 W (pemanasan dihentikan setiap 30 detik) sampai terbentuk *gel*, kemudian *gel* disimpan dalam desikator selama 24 jam. *Gel* kemudian dipanaskan hingga kering menggunakan *microwave* (pemanasan dihentikan setiap 2 menit) lalu digerus. Hasil sintesis dianalisis IR, XRD, BET dan TEM.

Penentuan konsentrasi CuCl₂ optimum pada sintesis Cu(II)/silika dengan metode sol-gel

Komposisi yang sama dengan sintesis silika ditambahkan 10 mL larutan CuCl₂ 0,25M selama 2 jam sampai homogen. *Sol* tersebut dipanaskan dengan *microwave* 270 W (pemanasan dihentikan setiap 30 detik) sampai terbentuk *gel*, kemudian disimpan dalam desikator selama 24 jam (*proses aging*). *Gel* tersebut kemudian dipanaskan hingga kering menggunakan *microwave* (pemanasan dihentikan setiap 2 menit) lalu digerus. Prosedur yang sama dilakukan untuk variasi konsentrasi CuCl₂ 0,5 M, 0,75 M, 1,0 M dan 1,25 M. Kandungan Cu yang terdapat pada Cu(II)/silika dianalisis dengan XRF.

Penentuan pengaruh perbedaan perlakuan pemanasan dan proses aging pada sintesis Cu(II)/silika dengan metode sol-gel

Komposisi yang sama dengan sintesis Cu(II)/silika dengan konsentrasi CuCl₂ optimum, diaduk selama 2 jam dengan pengaduk magnet sampai homogen, kemudian diberi perlakuan dengan variasi berikut:

(1) Cu(II)/silika A; Sol Cu(II)/silika dipanaskan dengan *microwave* 270 W sampai terbentuk *gel*, kemudian disimpan dalam desikator selama 24 jam (proses *aging*). *Gel* dipanaskan hingga kering menggunakan *microwave*. Pengerinan dilanjutkan dalam oven 150°C selama 3 jam lalu digerus (2) Cu(II)/silika B; Prosedur yang sama dengan Cu(II)/silika A, namun *gel* Cu(II)/silika B dipanaskan dalam oven 150°C selama 3 jam lalu digerus. (3) Cu(II)/silika C; Sol Cu(II)/silika dipanaskan dalam oven 80°C selama 2 jam sampai terbentuk *gel*. Kemudian *gel* disimpan dalam desikator selama 24 jam (proses *aging*). *Gel* tersebut kemudian dipanaskan dalam oven 150°C selama 3 jam lalu digerus. (4) Cu(II)/silika D; Prosedur yang sama seperti Cu(II)/silika C, namun tidak mengalami proses *aging*.

Tembaga(II)/silika A, B, C, dan D tersebut kemudian dikarakterisasi dengan IR dan XRD. Uji lepasnya ion Cu(II) dari Cu(II)/silika dilakukan dengan melarutkan 0,1 gram masing-masing Cu(II)/silika A, B, C, dan D tersebut ke dalam 100 mL akuabides kemudian digojog dengan vorteks selama 3 menit. Campuran tersebut kemudian disentrifugasi dengan *sentrifuge* pada kecepatan 2000 rpm selama 15 menit. Larutan hasil sentrifugasi tersebut diambil dan kemudian diencerkan 50 kali lalu diuji dengan AAS untuk mengetahui konsentrasi ion Cu(II) yang berada dalam filtrat.

Tembaga(II)/silika yang melepaskan ion Cu(II) paling sedikit berdasarkan hasil analisis dengan AAS, selanjutnya dikarakterisasi dengan IR, XRD, XRF, dan TEM. Luas permukaan spesifik Cu(II)/silika ditentukan melalui BET. Cu(II)/silika optimum kemudian digunakan dalam uji aktivitas antibakteri terhadap *E.coli* dan *S.aureus* dan dibandingkan dengan silika.

Uji antibakteri Cu(II)/silika terhadap bakteri E.coli dan S.aureus

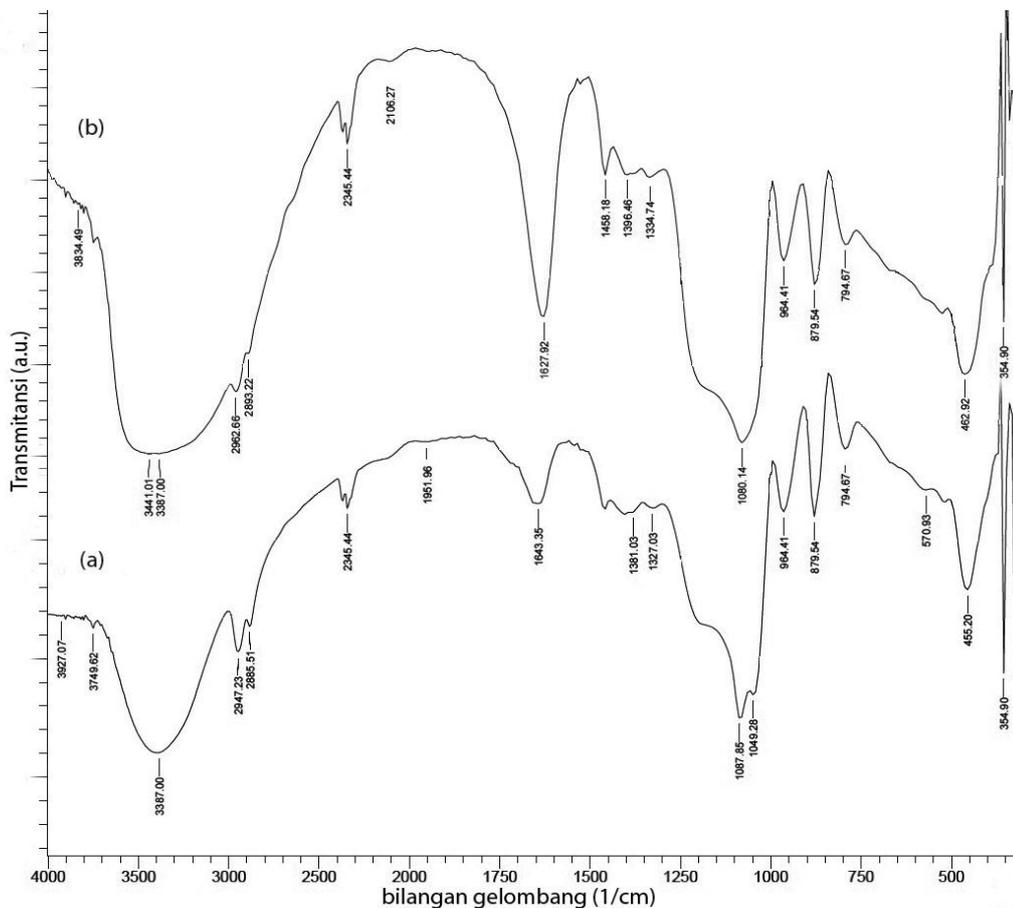
Terlebih dahulu disiapkan suspensi Cu(II)/silika dengan melarutkan sebanyak 32,6 mg Cu(II)/silika ke dalam 100 mL akuabides steril kemudian digojog dengan vorteks. Suspensi silika disiapkan dengan melarutkan 32,6 mg silika ke dalam 100 mL akuabides steril lalu digojog dengan vorteks. Sebanyak 25 mL suspensi bakteri *E.coli* (3×10^6 CFU/mL) ditambahkan 25 mL larutan Cu(II)/silika, kemudian digojog selama variasi waktu 30,60,90,120,150,180 menit dan 24 jam, lalu dihitung jumlah bakteri yang masih hidup dengan metode *plate count*. Prosedur yang sama dilakukan dengan menambahkan suspensi silika ke dalam suspensi *E.coli* untuk membandingkan sifat antibakteri terhadap *E.coli*. Prosedur yang sama dilakukan dengan menambahkan suspensi Cu(II)/silika dan suspensi silika ke dalam suspensi *S.aureus*.

3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi struktur silika dan Cu(II)/silika dengan FTIR

Silika dan Cu(II)/silika 1,25 M hasil sintesis dengan metode *sol-gel* dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat

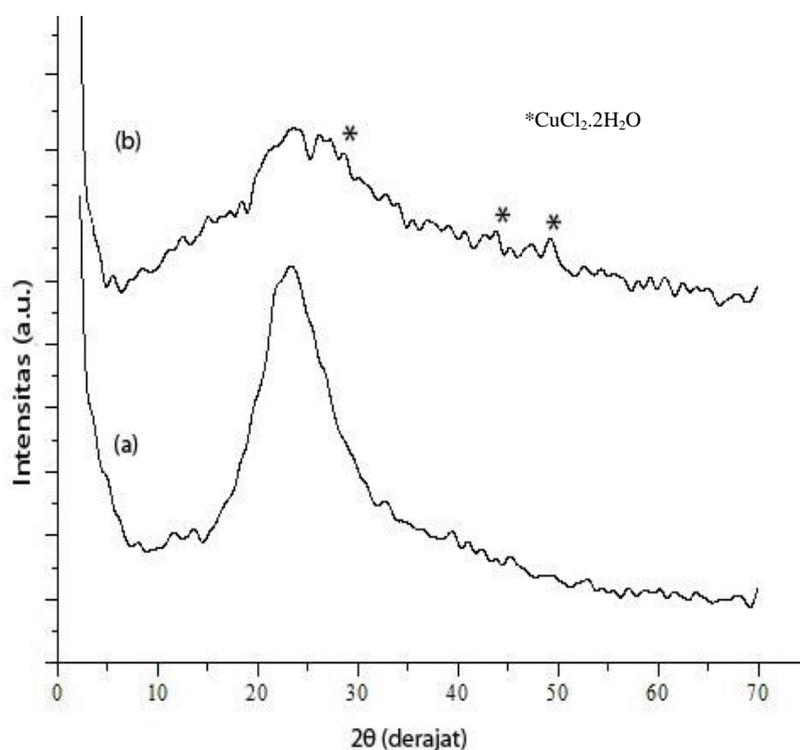
pada silika dan Cu(II)/silika. Hasil analisisnya ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar 1 menunjukkan bahwa silika dan Cu(II)/silika memberikan serapan karakteristik yang mirip. Serapan pada bilangan gelombang $455,20\text{ cm}^{-1}$ pada silika dan $462,92$ pada Cu(II)/silika merupakan serapan vibrasi tekuk $\equiv\text{Si-O}$ dari $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (Innocenzi, 2003). Serapan pada bilangan gelombang $794,67\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur simetris $\equiv\text{Si-O}$ dari ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) pada silika dan Cu(II)/silika, sedangkan serapan pada bilangan gelombang $1087,85\text{ cm}^{-1}$ pada silika dan $1080,14\text{ cm}^{-1}$ pada Cu(II)/silika menunjukkan serapan vibrasi ulur asimetris $\equiv\text{Si-O}$ dari $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. Spektra pada bilangan gelombang $964,41\text{ cm}^{-1}$ pada silika dan Cu(II)/silika menunjukkan serapan vibrasi ulur asimetris $\equiv\text{Si-O}$ dari $\equiv\text{Si-OH}$ (Beganskienė *et al.*, 2004). Spektra pada bilangan gelombang $1643,35\text{ cm}^{-1}$ pada silika dan bilangan gelombang $1627,92\text{ cm}^{-1}$ pada Cu(II)/silika merupakan deformasi H-O-H yang berinteraksi melalui ikatan hidrogen dengan gugus silanol (Jeon *et al.*, 2003). Pada spektra FTIR di atas terlihat adanya pergeseran bilangan gelombang pada daerah karakteristik $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (siloksan), terdapat juga pelebaran serapan pada daerah $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ pada Cu(II)/silika yang merupakan serapan vibrasi ulur -OH dari gugus $\equiv\text{Si-OH}$, hal ini mengindikasikan adanya interaksi antara ion Cu(II) dengan gugus siloksan dan silanol pada Cu(II)/silika. Pergeseran bilangan gelombang ke bilangan gelombang yang lebih kecil mengindikasikan interaksi ion Cu(II) dengan gugus OH dari silanol dan gugus SiO- dari siloksan pada silika, menurunkan energi akibat terbentuknya ikatan yang stabil (Buhani *et al.*, 2011).



Gambar 1. Spektra FTIR (a)silika dan (b)Cu(II)/silika

Karakterisasi silika dan Cu(II)/silika dengan metode difraksi sinar-X

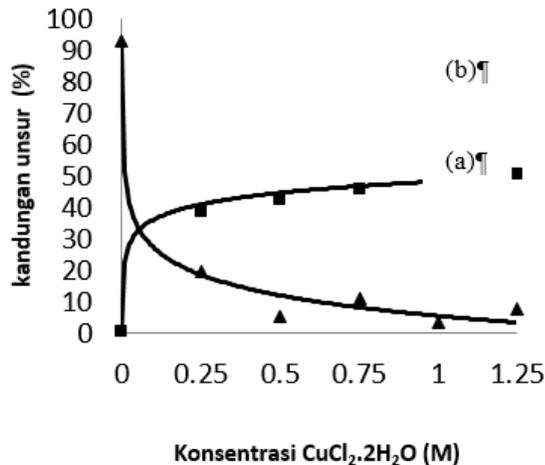
Gambar 2(a) menunjukkan puncak pada $2\theta=23,8^\circ$ ($d=3,74 \text{ \AA}$) yang merupakan karakteristik SiO_2 , begitu juga pada Cu(II)/silika (Gambar 2b) yang menunjukkan $2\theta=24,60^\circ$ ($d=3,62 \text{ \AA}$), hanya saja pada Cu(II)/silika, intensitasnya menurun, dan terjadi pelebaran refleksi. Pelebaran refleksi ini terjadi karena adanya interaksi antara ion Cu(II) dengan SiO_2 sehingga mendistorsi ikatan Si-O pada silika. Distorsi menyebabkan kristalinitas SiO_2 menurun yang ditandai dengan melebarnya refleksi SiO_2 . Tembaga pada Cu(II)/silika terdapat dalam bentuk $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang diketahui melalui pencocokan dengan data JCPDS No.33-0451. Karakteristik $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dapat teramati pada puncak difraktogram dengan $2\theta=28,48^\circ$ ($d=3,13 \text{ \AA}$), $43,64^\circ$ ($d=2,07$) dan $49,99^\circ$ ($d=1,82$).



Gambar 2. Difraktogram sinar-X (a) silika dan (b)Cu(II)/silika

Analisis kandungan Cu dalam Cu(II)/silika dengan XRF

Hasil analisis unsur dengan XRF pada Gambar 3 memperlihatkan terjadinya penambahan persentase Cu dalam Cu(II)/silika seiring dengan bertambahnya konsentrasi CuCl_2 yang ditambahkan ke dalam *sol* silika pada tahap sintesis. Konsentrasi CuCl_2 0,25 M memberikan persentase Cu optimum yaitu 38,4%, juga memberikan persentase Si yang memadai dibandingkan Cu(II)/silika dengan konsentrasi CuCl_2 yang lain yaitu 19,4%, sehingga untuk sintesis Cu(II)/silika selanjutnya digunakan $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi 0,25M.



Gambar 3. Hasil analisis XRF terhadap (a)silika dan (b)Cu(II)/silika

Karakterisasi Cu(II)/silika A, B, C dan D dengan FTIR

Spektra FTIR pada Gambar 4 menunjukkan bahwa Cu(II)/silika A, B, C dan D memberikan serapan karakteristik yang mirip. Serapan karakteristik pada silika, Cu(II)/silika A, B, C dan D ditunjukkan pada Tabel 1.

Serapan pada Cu(II)/silika A dan C memiliki karakteristik serapan pada bilangan gelombang yang sama seperti yang ditunjukkan pada tabel 1. Perbedaan daerah serapan hanya terjadi pada bilangan gelombang $447,49\text{ cm}^{-1}$ pada Cu(II)/silika A dan $455,20\text{ cm}^{-1}$ pada Cu(II)/silika C yang merupakan serapan dari vibrasi tekuk $\equiv\text{Si-O}$ dari $(\equiv\text{Si-O-Si}\equiv)$. Dari spektra daerah serapannya menunjukkan kesamaan, namun intensitas pada Cu(II)/silika C lebih rendah daripada Cu(II)/silika A, hal ini mengindikasikan bahwa Cu(II)/silika A kemungkinan lebih terpolimerisasi membentuk matriks silika akibat perlakuan pemanasan dengan *microwave*. Spektra pada Cu(II)/silika D menunjukkan daerah serapan pada bilangan gelombang $3448,72\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas yang tinggi, hal ini mengindikasikan banyaknya gugus silanol yang masih berada pada Cu(II)/silika D disebabkan pada *gel* Cu(II)/silika D tidak mengalami proses *aging*, sehingga menyebabkan proses *gelasi* belum optimal. Hal ini juga ditandai dengan tidak adanya daerah serapan vibrasi tekuk $\equiv\text{Si-O}$ dari $(\equiv\text{Si-O-Si}\equiv)$ pada Cu(II)/silika D. Dari spektra IR ini sebenarnya masih sangat sulit untuk mengklaim perbedaannya karena spektranya yang relatif sama.

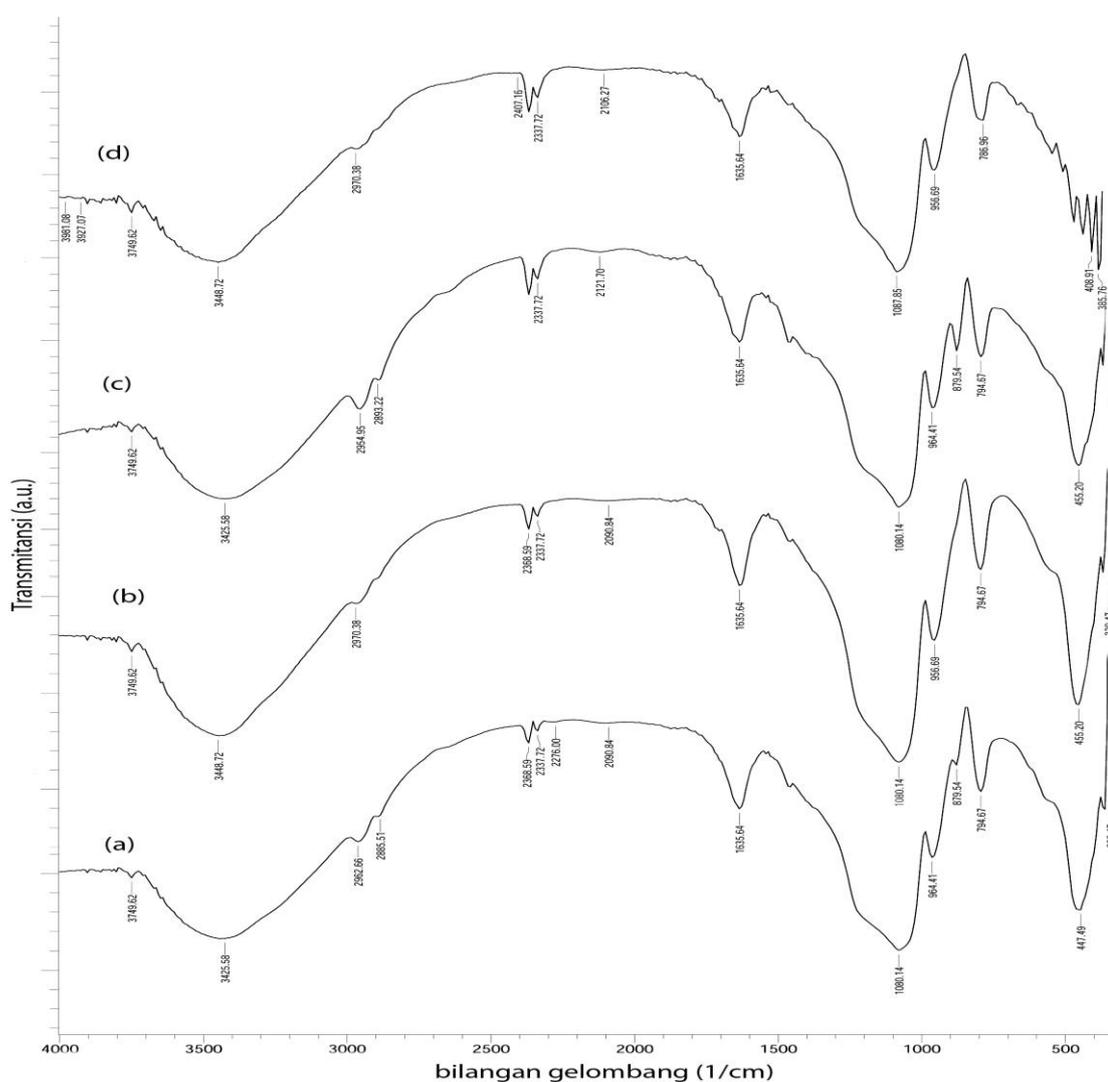
Karakterisasi Cu(II)/silika A, B, C dan D dengan metode difraksi sinar-X

Difraktogram Cu(II)/silika A, B, C dan D pada Gambar 5 secara berurutan menunjukkan puncak dengan $2\theta=22,2^\circ$ ($d=4,00$), $22,62^\circ$ ($d=3,93$), $22,68^\circ$ ($d=3,92$) dan $22,24^\circ$ ($d=3,99$) yang merupakan karakteristik SiO_2 . Tembaga pada Cu(II)/silika A, B, C dan D terdapat dalam bentuk $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ yang diketahui melalui pencocokan dengan data JCPDS No.33-0451. Puncak karakteristik $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ pada Cu(II)/silika A, B, C dan D yang dibandingkan dengan data JCPDS $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ No.33-0451 ditunjukkan pada Tabel 2.

Difraktogram Cu(II)/silika A, B, C dan D pada Gambar 5 menunjukkan difraktogram yang relatif sama, sehingga sulit untuk mengklaim perbedaannya.

Tabel 1. Serapan karakteristik pada Cu(II)/silika A, B, C dan D

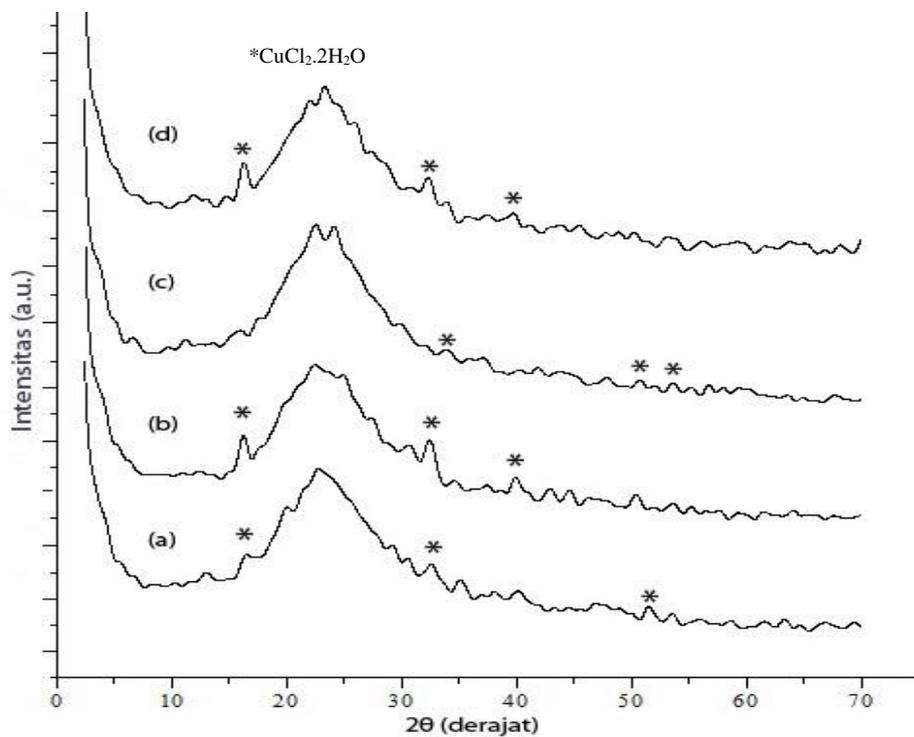
Serapan karakteristik	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				
	Silika	Cu(II)/silika			
		A	B	C	D
Vibrasi tekuk °Si-O dari (°Si-O-Si°)	455,20	447,49	455,20	455,20	-
Vibrasi ulur simetris dari °Si-O pada (°Si-O-Si°)	794,67	794,67	794,67	794,67	786,96
Vibrasi ulur °Si-O dari °Si-OH	964,41	964,41	956,69	964,41	956,69
Vibrasi ulur asimetris °Si-O dari (°Si-O-Si°)	1087,85	1080,14	1080,14	1080,14	1087,85
Vibrasi ulur -OH dari °Si-OH	3387,00	3425,58	3448,72	3425,58	3448,72



Gambar 4. Spektra FTIR Cu(II)/silika (a)A, (b)B, (c)C dan (d)D

Tabel 2 Puncak karakteristik CuCl₂.2H₂O pada Cu(II)/silika A, B, C dan D yang dibandingkan dengan data JCPDS CuCl₂.2H₂O No.33-0451

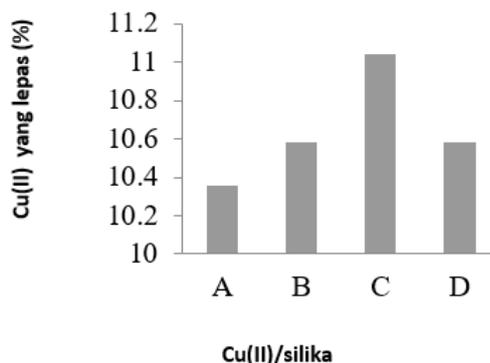
Cu(II)/silika	2θ (°)	Jarak antar bidang (d) (Å)	Intensitas relatif (%)
A	16,29	5,40	90,90
	32,40	2,76	63,60
	51,53	1,77	72,70
B	16,30	5,45	100
	32,38	2,76	75
	39,79	2,27	56,30
C	33,88	2,64	58,30
	53,68	1,70	58,30
	54,90	1,67	66,70
D	16,20	5,47	100
	32,36	2,76	52,90
	39,74	2,27	47,10



Gambar 5. Difraktogram sinar-X Cu(II)/silika (a)A, (b)B,(c)C dan (d)D

Penentuan konsentrasi ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika A, B, C dan D dengan AAS

Gambar 6 menunjukkan bahwa persentase konsentrasi ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika A, B, C, dan D secara berurutan adalah 10,35%, 10,58%, 11% dan 10,58%. Persentase konsentrasi ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika paling sedikit adalah 10,35%, yaitu Cu(II)/silika A. Hal ini dikarenakan pemanasan yang dilakukan terhadap Cu(II)/silika A yang dikeringkan dengan *microwave* setelah proses *aging* kemudian dipanaskan lagi dalam oven pada suhu 150°C selama 3 jam, membuat Cu(II) terikat lebih kuat dalam matriks silika dan membuat material Cu(II)/silika mengeras akibatnya ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika A paling sedikit dibandingkan dengan Cu(II)/silika B, C dan D.



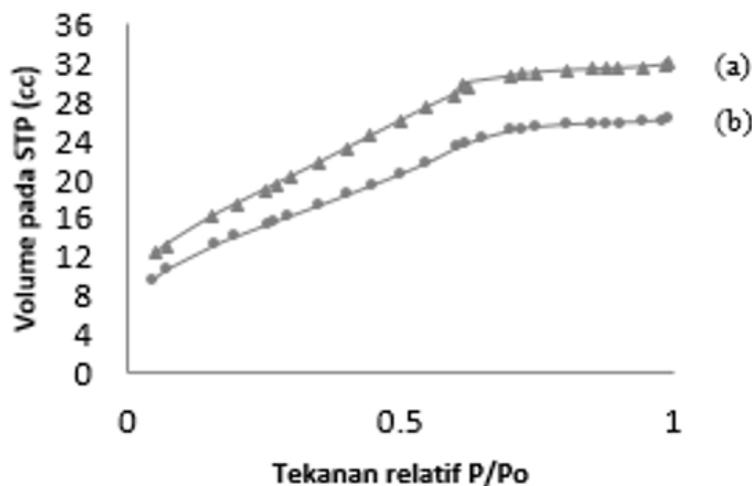
Gambar 6. Hasil analisis AAS terhadap konsentrasi ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika A, B, C dan D Cu(II)/silika

Dari penentuan konsentrasi ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika dengan AAS, maka Cu(II)/silika A digunakan pada uji aktivitas antibakteri terhadap bakteri *E.coli* dan *S.aureus*, karena persentase ion Cu(II) yang lepas paling sedikit. Cu(II)/silika tersebut kemudian dikarakterisasi dengan BET, TEM, dan XRF dan dibandingkan dengan silika.

Karakterisasi Cu(II)/silika dan Silika dengan BET

Tabel 3 menunjukkan bahwa Cu(II)/silika mempunyai luas permukaan spesifik dan volume pori total yang lebih kecil daripada silika. Penurunan luas permukaan spesifik tersebut mengindikasikan bahwa garam CuCl₂ telah menutupi permukaan pori atau masuk ke dalam pori yang ditandai dengan terjadinya penurunan luas permukaan spesifik sebesar 124,17 m²/g dan berkurangnya volume pori total sebesar 0,03 cc/g.

Dengan adanya penurunan luas permukaan spesifik serta volume pori, serapan Cu(II)/silika terhadap gas N₂ juga menurun dibandingkan dengan silika. Pada tekanan yang sama Cu(II)/silika menyerap lebih sedikit daripada silika seperti Gambar 7. Rerata jejari pori Cu(II)/silika mengalami sedikit kenaikan dibandingkan dengan jejari pori silika, yaitu rerata jejari pori silika adalah 16,81 Å sedangkan pada Cu(II)/silika meningkat menjadi 16,94 Å. Kenaikan rerata jejari pori ini karena adanya ion Cu(II) yang menyebabkan melebarnya jejari pori.



Gambar 7. Grafik serapan gas N₂ untuk (a)silika dan (b)Cu(II)/silika

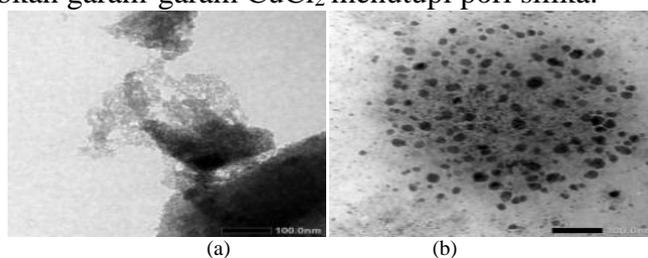
Tabel 3. Perbandingan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume pori pada silika dan Cu(II)/silika

Jenis material	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Rerata jejari pori (Å)	Volume pori (cc/g)
Silika	604,17	16,80	0,22
Cu(II)/silika	479,97	16,94	0,19

Karakterisasi silika dan Cu(II)/silika dengan TEM

Pada Gambar 8 terdapat daerah yang lebih gelap dengan pola-pola irregular yang diindikasikan sebagai garam-garam CuCl₂ yang didukung oleh data XRD, di mana difraktogram Cu(II)/silika menunjukkan puncak-puncak karakteristik CuCl₂. Pada Gambar 8 juga memperlihatkan garam-garam CuCl₂ yang berada di permukaan silika

Hasil analisis TEM ini juga mendukung hasil analisis BET pada Cu(II)/silika, di mana pada Cu(II)/silika luas permukaan dan volume porinya lebih kecil dibandingkan silika yang disebabkan garam-garam CuCl₂ menutupi pori silika.



Gambar 8. Hasil analisis TEM (a) silika dan (b) Cu(II)/silika dengan perbesaran 40.000 kali

Analisis kandungan unsur pada silika dan Cu(II)/silika dengan XRF

Analisis kandungan unsur dengan XRF, memperlihatkan bahwa kandungan Cu dalam Cu(II)/silika sebanyak 40,1%. Persentase Si dalam Cu(II)/silika sebesar 58,9%, sedangkan pada silika sebesar 98,9%. Penurunan kandungan Si dalam Cu(II)/silika dikarenakan kehadiran Cu pada Cu(II)/silika. Tembaga(II)/silika dengan kandungan Cu sebesar 40,1% tersebut akan diuji aktivitas antibakterinya terhadap bakteri *E.coli* dan *S.aureus*.

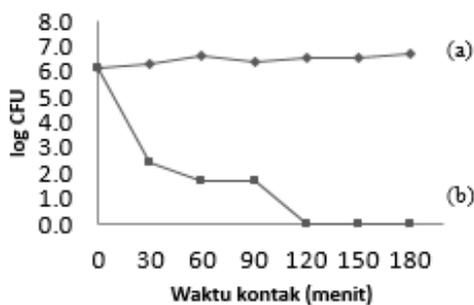
Uji Antibakteri Cu(II)/silika terhadap E.coli

Kadar hambat minimum untuk ion Cu(II) adalah sebesar 1 mM atau sekitar 65 ppm (Spain and Alm, 2003; Nies, 1999). Berdasarkan hasil analisis XRF, kandungan Cu pada Cu(II)/silika adalah 40,1% (w/w), sehingga konsentrasi larutan Cu(II)/silika yang digunakan pada uji antibakteri terhadap *E.coli* dan *S.aureus* sebesar 163 ppm dengan kandungan ion Cu(II) sebesar 65 ppm (1 mM). Dari Gambar 9 dapat dilihat bahwa setelah dikontakkan dengan Cu(II)/silika, jumlah bakteri *E.coli* mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya waktu kontak. Konsentrasi bakteri *E.coli* yang semula 1,5 x 10⁶ CFU/mL menjadi 0 CFU/mL setelah waktu kontak selama 120 menit, sedangkan ketika dikontakkan dengan suspensi silika yang konsentrasinya yang sama, konsentrasi bakteri tidak berkurang, tetapi cenderung semakin meningkat, yang semula 1,5x10⁶ CFU/mL

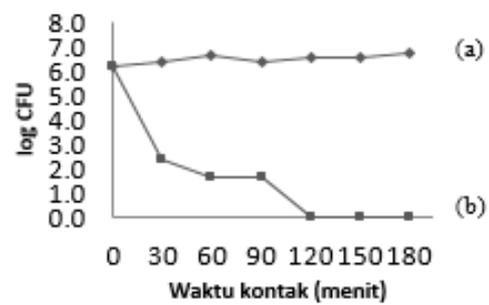
setelah dikontakkan selama 24 jam, konsentrasi bakteri menjadi $6,7 \times 10^6$ CFU/mL, hal ini menandakan bahwa silika tidak bersifat toksik terhadap bakteri.

Uji antibakteri Cu(II)/silika terhadap bakteri *S.aureus*

Gambar 10 mengindikasikan bahwa setelah dikontakkan dengan Cu(II)/silika, konsentrasi bakteri *S.aureus* mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya waktu kontak. Konsentrasi bakteri *S.aureus* yang semula $1,5 \times 10^6$ CFU/mL menjadi 0 CFU/mL setelah waktu kontak selama 120 menit. Penurunan konsentrasi bakteri *S.aureus* secara drastis terjadi selama waktu kontak 30 menit. Ketika bakteri *S.aureus* dikontakkan dengan suspensi silika dengan konsentrasi yang sama, konsentrasi bakteri tidak berkurang, tetapi cenderung semakin meningkat, yang semula konsentrasinya $1,5 \times 10^6$ CFU/mL setelah dikontakkan selama 24 jam, konsentrasi bakteri menjadi $5,7 \times 10^6$ CFU/mL, hal ini menandakan bahwa silika tidak bersifat toksik terhadap bakteri.



Gambar 9. Jumlah bakteri *E.coli* setelah kontak dengan (a)silika dan (b)Cu(II)/silika



Gambar 10. Jumlah bakteri *S.aureus* setelah kontak dengan (a)silika dan (b)Cu(II)/silika

4. Kesimpulan

Konsentrasi CuCl_2 0,25 M memberikan persentase Cu yang optimum dalam Cu(II)/silika sebesar 38,4% (w/w). Perbedaan perlakuan pemanasan dan proses *aging* mempengaruhi banyaknya ion Cu(II) yang lepas dari Cu(II)/silika. Cu(II)/silika yang disintesis dengan perlakuan pemanasan selama 3 jam pada suhu 150°C setelah Cu(II)/silika tersebut kering, menunjukkan konsentrasi ion Cu(II) yang paling sedikit lepas dari Cu(II)/silika setelah dianalisis dengan AAS yaitu sebesar 10,35%. Cu(II)/silika dengan konsentrasi sebesar 163 ppm mampu menghambat pertumbuhan dan membunuh bakteri *E.coli* dan *S.aureus* dengan konsentrasi awal suspensi bakteri sebesar $1,5 \times 10^6$ CFU/mL menjadi 0 CFU/mL dengan waktu kontak 2 jam, sedangkan silika dengan konsentrasi yang sama, tidak menunjukkan efek antibakteri terhadap *E.coli* maupun *S.aureus*.

Daftar Pustaka

- Aryasari, Marina, 2005, *Perak-Zeolit Sebagai Bahan Antibakteri Eschericia coli*, Skripsi, Fakultas MIPA UGM, Yogyakarta.
- Barkow, G., Gabbay, J., 2005, Copper as a Biocidal Tool, *Curr. Med. Chem.*, 12, 2163-2175.
- Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., Kuurtinaitienė, M., Juškėnas, R., Kareiva, A., 2004, FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles, *Mater. Sci+.*, 10, 287-290.
- Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E.S., 2011, Karakteristik Pengikatan Ion Cd(II) dan Ion Cu(II) dalam Pembuatan Hibrida Amino Silika *Imprinted Ionik*, *Sains dan Terapan Kimia*, 5, 122-130.
- Duhan, S., Devi, S., Srivastava, M., 2010, Characterization of Nanocrystalline Ag/SiO₂ Nanocomposites and Synthesis by Wet Chemical Method, *Indian J Pure Ap Phy*, 48, 271-275.
- Egger, S., Rainer, P., Lehmann, Height, J.M., Loessner, J.M., Schuppler, M., 2009, Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material, *Appl. Environ. Microbiol.*, 75, 2973-2976.
- Jawetz, Melnick, Adelberg's, 1999, *Mikrobiologi Kedokteran*, Alih bahasa oleh Mudihardi, E., Kuntaman, Wasito, E.B., Mertaniasih, N.M., Harsono, S., dan Alimsardjono, L., Penerbit Salemba Medika, Jakarta.
- Jeon, H.J., Yi, S.C., Oh, S.G., 2003, Preparation and Antibacterial Effects of Ag-SiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method, *Biomaterials*, 24, 4921-4928.
- Husheng, J., Wensheng, H., Liqiao, W., Bingshe, X., Xuguang, L., 2008, The Structures and Antibacterial Properties of Nano-SiO₂ Supported Silver/Zinc-Silver Materials, *Dent. Mater.*, 24, 244-249.
- Innocenzi, P., 2003. Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra Microstructure Overview, *J. Non-Cryst. Solids*, 316, 309-319.
- Kaali, P. Pérez-Madrigal, M.M., Strömberg, E., Aune, R.E., Czél, G., Karlsson, S., 2011, The Influence of Ag⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ Exchanged Zeolite on Antimicrobial and Long Term in Vitro Stability of Medical Grade Polyether Polyurethane, *eXPRESS Polymer Letters*, 5, 1028-1040.
- Li, B., Yu, S., Hwang, J. Y. dan Shi, S., 2002, *Antimicrobial Vermiculit Nanomaterial*, Michigan Technological University, USA.
- Matthews, L., Kanwar, R.K., Zhou, S., Punj, V., Kanwar, J.R., 2010. Applications of Nanomedicine in Antibacterial Medical Therapeutics and Diagnostics, *Open Trop Med J*, 3, 1-9.
- Monteiro, D.R., Gorup, L.F., Takamiya, A.S., Ruvollo-Filho, A.C., Camargo, E.R., Barbosa, D.B., 2009, The Growing Importance of Materials that Prevent Microbial Adhesion:Antimicrobial Effect of Medical Devices Containing Silver, *Int J Antimicrob Ag*, 34, 103-110.
- Nies, D.H., 1999, Microbial Heavy-Metal Resistance, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 51, 730-750.
- Podbielska, H., Wysocka, K., Kowal, K., Bauer, J., 2009. *Nanomaterials for sterilization and photosterilization*, Institute of Biomedical Engineering and Instrumentation, Wroclaw University of Technology, Poland
- Rositarningsih, Nungki, 2006, *Preparasi dan Uji Kualitatif Terhadap Ag/Al₂O₃-Montmorilonit Sebagai Bahan Antibakteri*, Skripsi, Fakultas MIPA UGM, Yogyakarta.
- Saleh, S., Taha, M.O., Haddadin R.N., Marzooqa, D., Hodali, H., 2011, Preparation of Silver- and Zinc-doped Mullite-based Ceramics Showing Antibacterial Biofilm Properties, *Molecules*, 16, 2862-2870.
- Spain, Anne, 2003, *Implication of Microbial Heavy Metal Tolerance in The Environment*. Dept. Of Biology. Central Michigan University.

- Rosemary, M.J., MacLaren, I., Pradeep, T., 2006, Investigations of The Antibacterial Properties of Ciprofloxacin@SiO₂, *Langmuir*, 22, 10125-10129.
- Tanahashi, I., Yoshida, M., Manabe, Y., Tohda, T., 1995, Effects of Heat Treatment on Ag Particle Growth and Optical Properties in Ag/SiO₂ Glass Composite Thin Films, *J.Mater.Res.*, 10.
- Trapalis, C.C., Kokkoris, M., Perdikakis, G., Kordas, G., 2003. Study of Antibacterial Composite Cu/SiO₂ Thin Coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 26, 1213-1218.
- Zhang, Y., Zhong. S., Zhang, M., Lin, Y., 2009, Antibacterial Activity of Silver-Loaded Zeolite A Prepared by a Fast Microwave-Loading Method, *J Mater Sci.*, 44, 457-462.