

BAB II. LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

A.1. Green Sintesis

Green sintesis berasal dari kata *green* dan sintesis. Menurut Kamus Besar Bahasa Indonesia, sintesis adalah reaksi kimia antara dua atau lebih zat membentuk satu zat/material baru (Departemen Pendidikan Nasional, 2005). Sedangkan *green* adalah kata yang berasal dari bahasa Inggris yang berarti hijau atau ramah lingkungan. Jadi *green* sintesis adalah sintesis atau pembuatan suatu zat/material baru yang ramah lingkungan (Nadagouda, 2010; Anastas & Crabtree, 2009).

Menurut asal usul kata, *green* sintesis berasal dari *Green Chemistry*, yaitu desain produk kimia dan proses yang mengurangi atau menghilangkan penggunaan atau generasi zat berbahaya. *Green Chemistry* berlaku di seluruh siklus hidup produk kimia, termasuk desain, manufaktur, penggunaan, dan pembuangan akhir. *Green Chemistry* juga dikenal sebagai kimia yang berkelanjutan (Utomo, 2010; Anastas & Crabtree, 2009).

Green chemistry adalah suatu falsafah atau konsep yang mendorong desain dari sebuah produk ataupun proses yang mengurangi ataupun mengeliminir penggunaan dan produksi zat-zat (substansi) toksik dan atau berbahaya. Konsep *green chemistry* berkaitan dengan kimia organik, kimia anorganik, biokimia, dan kimia analitik. Konsep ini cenderung mengarah ke aplikasi pada sektor industri (Sheldon *et al.*, 2017; Varma, 2014; Sheldon, 2014). Teknologi *green chemistry* memberikan sejumlah manfaat, antara lain mengurangi limbah, mengurangi biaya perawatan pipa yang mahal, produk yang lebih aman, mengurangi penggunaan energi dan sumber daya alam tak terbarukan, dan meningkatkan daya saing pabrik kimia terhadap pelanggan mereka (Shet *et al.*, 2016; Darroudi *et al.*, 2014).

Beberapa prinsip *green chemistry* yang penting adalah:

(i) Mencegah produksi limbah

Prinsip ini terkait dengan kemampuan kimiawan untuk merancang ulang transformasi kimia untuk meminimalkan produksi limbah berbahaya yang sangat penting dalam pencegahan polusi. Dengan mencegah munculnya banyak sampah, maka meminimalkan bahaya yang berhubungan dengan limbah, transportasi, penyimpanan, dan perawatan.

(ii) Memaksimalkan ekonomi atom

“Ekonomi atom” adalah sebuah konsep yang dikembangkan oleh Barry Trost dari Stanford University untuk mengevaluasi efisiensi transformasi kimia. Mirip dengan perhitungan hasil, ekonomi atom merupakan rasio dari total massa atom dalam produk yang diinginkan dengan massa total atom pada reaktan. Ekonomi atom memilih transformasi yang menggabungkan sebagian besar bahan awal ke dalam produk lebih efisien dan meminimalkan limbah.

(iii) Desain sintesis dan produk kimia yang aman

Metode sintesis seharusnya didesain untuk menggunakan dan menghasilkan zat yang memiliki kadar sekecil mungkin atau bahkan tidak beracun terhadap kesehatan manusia dan lingkungan. Semaksimal mungkin diupayakan pula untuk tidak menggunakan zat tambahan (misalnya, pelarut dan agen pemisah). Penggunaan pelarut biasanya mengarah ke produksi limbah. Oleh karena itu, penurunan volume pelarut atau bahkan penghapusan pelarut secara menyeluruh akan lebih baik. Pada kasus ketika pelarut diperlukan, hendaknya perlu diperhatikan penggunaan pelarut yang aman.

(iv) Meningkatkan efisiensi energi

Kebutuhan energi dalam proses kimia harus diakui berdampak pada lingkungan dan ekonomi, sehingga perlu ada upaya efisiensi energi. Jika memungkinkan, metode sintesis dan pemurnian harus dirancang untuk

suhu dan tekanan ruang sehingga biaya energi yang berkaitan dengan suhu dan tekanan yang ekstrem dapat ditekan.

(v) Menggunakan bahan baku terbarukan

Bila memungkinkan, transformasi kimia harus dirancang untuk memanfaatkan bahan baku yang terbarukan. Contoh bahan baku terbarukan termasuk produk pertanian atau limbah dari proses lainnya. Contoh bahan baku tak terbarukan termasuk bahan baku yang ditambang atau dihasilkan dari bahan bakar fosil (minyak bumi, gas alam, dan batubara).

(vi) Menghindari penggunaan bahan kimia derivatif

Derivatisasi yang tidak perlu (penggunaan kelompok “*blocking*”, proteksi/deproteksi, modifikasi sementara proses fisika/kimia) harus dikurangi atau dihindari, karena langkah-langkah seperti ini membutuhkan reagen tambahan dan dapat menghasilkan limbah. Transformasi sintesis yang lebih selektif akan menghilangkan atau mengurangi kebutuhan untuk proteksi gugus fungsi. Selain itu, urutan sintesis alternatif dapat menghilangkan kebutuhan untuk mengubah gugus fungsi dengan adanya gugus fungsi lain yang lebih sensitif.

(vii) Minimalkan potensi kecelakaan

Salah satu cara untuk meminimalkan potensi kecelakaan kimia adalah memilih pereaksi dan pelarut yang memperkecil potensi ledakan, kebakaran, dan kecelakaan yang tak disengaja. Risiko yang terkait dengan jenis kecelakaan ini kadang-kadang dapat dikurangi dengan mengubah bentuk (padat, cair, atau gas) atau komposisi dari reagen.

Dewasa ini sudah banyak sekali penelitian yang mengarah/berbasis pada aspek sustainabilitas. Sebagai contoh, usaha untuk menemukan energi terbarukan, antara lain energi surya, energi bahan bakar yang berbasis hidrogen, dan biogas, termasuk proses penyimpanannya pada jangka panjang. Penggunaan pelarut yang ramah lingkungan, katalis yang

ramah lingkungan, termasuk di dalamnya biokatalis yang bisa dipakai ulang, mekanisme sintesis yang dirancang ramah lingkungan, begitu pula upaya memaksimalkan atau memanfaatkan kembali limbah sebagai bahan baku bermanfaat di masa depan adalah usaha-usaha para ilmuwan untuk terwujudnya bumi yang hijau (Gałuszka *et al.*, 2013; Anastas & Zimmerman, 2007; Anastas & Warner, 1998).

A.2. Nanopartikel

Nanoteknologi adalah ilmu dan rekayasa material, struktur fungsional maupun piranti dalam skala 1-100 nanometer (Yuvakkumar *et al.*, 2011). Hasil akhir riset bidang nanomaterial adalah mengubah teknologi yang ada sekarang yang pada umumnya berbasis material skala mikrometer menjadi teknologi berbasis pada material skala nanometer.

Orang berkeyakinan bahwa material berukuran nanometer memiliki sifat fisika dan kimia yang lebih unggul dari material ukuran besar (100 nm – 2500 nm). Hal ini disebabkan nanopartikel mempunyai luas permukaan yang lebih besar. Sifat tersebut dapat diubah melalui pengontrolan ukuran material, pengaturan komposisi kimiawi, modifikasi permukaan, dan pengontrolan interaksi antar partikel (Abdullah dkk., 2008).

Saat ini telah dilakukan berbagai sintesis nanopartikel antara lain nanopartikel besi bervalensi nol (Hoag *et al.*, 2009; Yuvakkumar *et al.*, 2011), nanopartikel perak (Philip, 2010), dan nanopartikel emas (Gan & Li, 2012). Pada umumnya nanopartikel besi digunakan untuk remediasi air tanah (Lefevre *et al.*, 2015; Mukherjee *et al.*, 2016), nanopartikel perak biasanya digunakan sebagai antibakteri (Logeswari *et al.*, 2013; Yadap *et al.*, 2016), dan nanopartikel emas biasanya digunakan untuk pengobatan kanker (Gan & Li, 2012; Kalyan Kamal *et al.*, 2014).

A.3. Sintesis, Karakterisasi, Aplikasi dan Implikasi nZVI

Nano Zero Valent Iron (nZVI) atau nanopartikel besi bervalensi nol adalah nanopartikel berwarna hitam yang terdiri atas pusat Fe(0) dan pada bagian luarnya terbentuk sedikit lapisan Fe(II) dan Fe(III) akibat oksidasi Fe(0) oleh udara (Sun

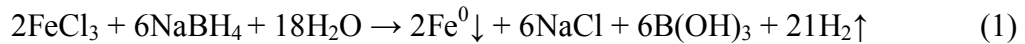
et al., 2015). Biasanya, nZVI memiliki bentuk radial dengan diameter berkisar antara 60 nm - 70 nm dan memiliki luas permukaan sebesar 12.000m²/kg hingga 17.000 m²/kg (Li *et al.*, 2016).

a. Sintesis

Terdapat dua metode untuk memperoleh nZVI yaitu metode *top down* dan metode *bottom up*. Pada metode *top down*, nZVI diperoleh secara mekanis dengan memecah partikel (*grinding*) besi dengan ukuran lebih besar menjadi partikel besi berskala nano menggunakan *planetary ball mill* (Liu & Zhang, 2015). Metode ini tidak menghasilkan produk samping yang berbahaya bagi lingkungan, namun proses *grinding* tidak efisien karena membutuhkan energi listrik dalam waktu yang cukup lama. Dengan kata lain produksi nZVI melalui metode ini membutuhkan biaya produksi yang tinggi. Pada sintesis nZVI dengan metode *bottom up*, nZVI biasanya diperoleh melalui jalur *wet chemistry* yaitu dengan mereduksi besi bervalensi dua, Fe(II) atau besi bervalensi tiga, Fe(III) dengan reduktor NaBH₄ (Yuvakkumar *et al.*, 2011).

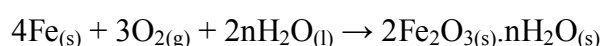
Pada sintesis yang dilakukan oleh Yuvakkumar *et al.* (2011), nZVI disintesis menggunakan 0,5406 g FeCl₃·7H₂O dan 0,3783 g NaBH₄ yang telah ditimbang dilarutkan dalam campuran 24 ml etanol dan 6 ml air deionisasi, larutan ini kemudian diaduk hingga FeCl₃ larut sempurna. Pada wadah lain, NaBH₄ dilarutkan dalam 100 ml air deionisasi. Berikutnya, NaBH₄ dimasukkan ke dalam buret dan dititrasi tetes demi tetes (1 tetes dalam 2 detik) ke dalam larutan FeCl₃ sambil diaduk terus-menerus. Pada tetes pertama terbentuk padatan hitam yang merupakan partikel nZVI, selanjutnya NaBH₄ ditambahkan secara berlebih untuk memperbesar laju reaksi. Campuran didiamkan selama 10 menit, setelah 10 menit partikel nZVI dipisahkan dari larutan melalui proses *vacuum filtration* menggunakan dua lembar kertas Whatman. Setelah disaring, partikel nZVI dicuci tiga kali menggunakan 25 ml etanol teknis lalu nZVI dikeringkan pada suhu 323°K selama semalam. Hasil nZVI yang telah kering disimpan dalam wadah yang di dalamnya diberi lapisan tipis etanol.

Reaksi pembentukan Fe^0 dari senyawa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan reduktor NaBH_4 sebagai berikut :



Walaupun metode sintesis yang dilakukan oleh Yuvakkumar *et al.* (2011) berhasil menghasilkan nZVI, namun metode ini memiliki beberapa kekurangan yaitu NaBH_4 yang digunakan untuk mereduksi Fe(II) atau Fe(III) pada sintesis adalah senyawa yang berbahaya karena bersifat toksik, korosif, dan mudah terbakar. Di samping itu NaBH_4 memiliki harga yang mahal sehingga metode ini tidak ekonomis. Kekurangan lain dari sintesis nZVI menggunakan NaBH_4 dihasilkannya produk samping berupa gas H_2 yang bersifat eksplosif dan B(OH)_3 yang beracun (Ahamed *et al.*, 2016; Devatha *et al.*, 2016; Saif *et al.*, 2016).

Sintesis nZVI dengan metode yang lebih ramah lingkungan dengan menggunakan polifenol sebagai pengganti NaBH_4 dalam proses sintesis. Pada sintesis yang dilakukan Hoag *et al.* (2011), polifenol mereduksi garam Fe(II) atau Fe(III) sehingga didapat Fe(0). Polifenol pada sintesis yang dilakukan Hoag *et al.* berasal dari ekstrak teh hijau. Ekstrak teh hijau diperoleh dengan cara memanaskan 20 g teh hijau dalam 1 L air yang telah melalui proses deionisasi pada suhu 80°C . Selanjutnya campuran difiltrasi secara vakum sehingga didapat ekstrak teh hijau yang mengandung polifenol. Tahap berikutnya dari sintesis yang dilakukan Hoag *et al.* (2009) adalah meneteskan larutan FeCl_3 ke dalam ekstrak teh hijau dengan perbandingan volume antara FeCl_3 dan ekstrak teh hijau sebesar 2:1. Larutan FeCl_3 dibuat dengan cara melarutkan 16,2 g FeCl_3 ke dalam 1 L air deionisasi. Dari sintesis ini dihasilkan 66 mM nZVI (Genuino *et al.*, 2013; Hoag *et al.*, 2009). Selain lebih ramah lingkungan metode sintesis Hoag *et al.* (2009) lebih murah dan efisien dibanding sintesis menggunakan NaBH_4 karena harga teh hijau lebih murah dibanding harga NaBH_4 . Kelebihan lain dari metode sintesis Hoag *et al.* adalah nZVI yang dihasilkan lebih terlindung dari korosi karena nZVI yang dihasilkan tidak melalui tahap pencucian serta polifenol berperan *capping agent* sehingga nZVI terlindung dari korosi selama proses pengeringan dan selama penyimpanan. Reaksinya adalah sebagai berikut:



b. Karakterisasi

Riset nanomaterial, khususnya bidang eksperimen, tidak bisa lepas dari kegiatan karakterisasi atau pengukuran. Dengan karakterisasi kita bisa yakin bahwa material yang disintesis sudah memenuhi kriteria nanostruktur, yaitu salah satu dimensinya berukuran nanometer. Menurut kesepakatan umum sampai saat ini, dimensi nanometer adalah ukuran yang kurang dari 100 nm (Abdullah dkk., 2008; Yuvakkumar *et al.*, 2011). Karakterisasi juga memberikan informasi tentang sifat-sifat fisis maupun kimiawi nanomaterial tersebut. Ini sangat penting karena ketika dimensi material menuju nilai beberapa nanometer (kurang dari 10 nm), banyak sifat fisis maupun kimiawi yang bergantung pada ukuran. Ini menghasilkan sejumlah kekayaan sifat dan peluang memanipulasi atau menggenerasi sifat-sifat baru yang tidak dijumpai pada material ukuran besar (*bulk*) (Leili *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2014).

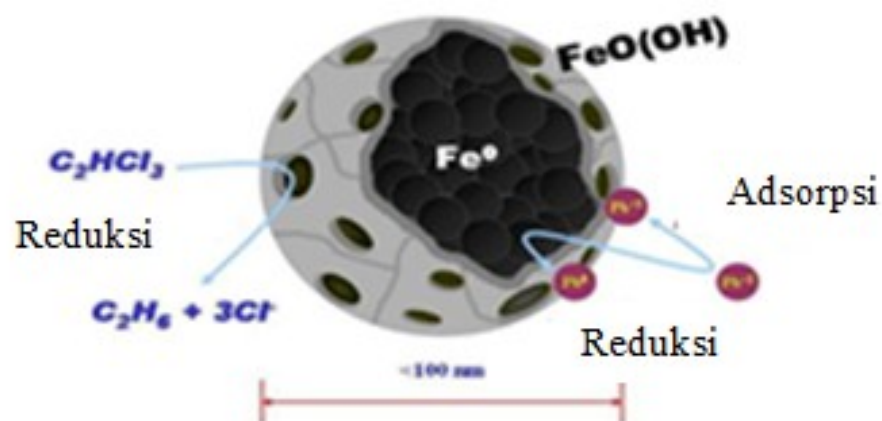
Untuk mengetahui sifat-sifat nZVI hasil sintesis perlu dilakukan karakterisasi. Beberapa alat/metode untuk karakterisasi nZVI dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning electron microscopy* (SEM), *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS), *Fourier Transform-Infra Red Spectrophotometer* (FT-IR), dan *BET surface area*. XRD digunakan untuk mengetahui komposisi dari nanopartikel. SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari nZVI. EDS digunakan untuk mengetahui komposisi kimia dari nZVI. FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada polifenol. Untuk mengetahui luas permukaan dari nanopartikel digunakan metode BET (Yadap *et al.*, 2016; Pattanayak & Nayak, 2013; Abdullah dkk., 2008).

c. Aplikasi dan Implikasi

Nanopartikel besi bervalensi nol atau nZVI umumnya diaplikasikan dalam meremediasi air tanah (O'Carroll *et al.*, 2013) dan tanah (Fajardo *et al.*, 2015) yang tercemar berbagai jenis kontaminan (Lefevre *et al.*, 2015; Virkutyte & Varma, 2014; Saccà *et al.*, 2014; Shu *et al.*, 2010). Hal ini berdasarkan penelitian di laboratorium yang membuktikan bahwa nZVI dapat meremediasi air dari

polutan anorganik seperti perklorat (Xu *et al.*, 2015), kromat (Hu *et al.*, 2016; Mystrioti *et al.*, 2015), nitrat (Guo *et al.*, 2015; Hwang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2014), arsenik (Li *et al.*, 2016; Markova *et al.*, 2014; Prasad *et al.*, 2014; Tandon *et al.*, 2013), selenium (Adio *et al.*, 2017; Ling *et al.*, 2015) dan uranium (Akbari & Mohamadzadeh, 2012; Shin *et al.*, 2013).

Prinsip remediasi ion logam menggunakan nZVI adalah proses *chemosorption* (Makarov *et al.*, 2014; Rashmi *et al.*, 2013). Pada proses ini, ion logam yang bermuatan positif akan teradsorpsi pada permukaan nZVI yang memiliki kecenderungan untuk melepas elektron. Setelah terjadi adsorpsi, ion logam yang semula larut dalam air, akan direduksi oleh nZVI menjadi suatu spesi yang mengendap, sedangkan nZVI akan teroksidasi menjadi FeOOH yang juga mengendap (Liu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015).



Gambar 1. Adsorpsi pada nano Zero Valent Iron

Selain kontaminan anorganik, nZVI juga terbukti dapat meremediasi air dari senyawa organik seperti diklorodifeniltrikloroetana (Chen *et al.*, 2014), trikloroetilena (Genuino *et al.*, 2013), dan karbon tetraklorida (Fu *et al.*, 2014). Dalam meremediasi kontaminan organik berupa hidrokarbon terklorinasi, nZVI berperan sebagai donor elektron dan hidrokarbon terklorinasi berperan sebagai akseptor elektron. Kontaminan hidrokarbon terklorinasi akan menerima elektron dari nZVI sehingga kontaminan mengalami deklorinasi reduktif.

Persamaan remediasi kontaminan organik dengan nZVI adalah:



(Mukherjee *et al.*, 2016; Qiu & Fang, 2010).

Nanopartikel nZVI telah menjadi pilihan yang semakin populer untuk penanganan limbah berbahaya dan beracun, dan untuk remediasi situs yang terkontaminasi (Shu *et al.*, 2010; El-Temsah *et al.*, 2013; Tosco *et al.*, 2014; Bruton *et al.*, 2015; Lacina *et al.*, 2015; El-Temsah *et al.*, 2016). Di Amerika Serikat, lebih dari 20 proyek telah selesai sejak tahun 2001. Hal serupa juga sudah direncanakan atau sedang dilaksanakan di Amerika Utara, Eropa, dan Asia (Xiao-qin *et al.*, 2006; Mueller *et al.*, 2012). Strategi ini terbukti bermanfaat, namun hal yang harus dipertimbangkan adalah risiko lingkungan terkait karena data ekotoksikologi dan dampaknya terhadap lingkungan akuatik dan kesehatan manusia masih menjadi isu utama (Varma, 2012; Dale *et al.*, 2015). Bersamaan dengan itu, di beberapa negara yang telah mengembangkan teknologi ini telah mulai menelaah dampak lingkungan teknologi nZVI (Chen *et al.*, 2011; Cullen *et al.*, 2011; El-Temsah & Joner, 2012; Adeleye *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013; Lefevre *et al.*, 2015; Chaithawiwat *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2017; Bhuvaneshwari *et al.*, 2017).

Meskipun aplikasi lingkungan yang luar biasa dari nanopartikel besi, nZVI juga menghadirkan risiko ketika lingkungan bersentuhan langsung dengan nanopartikel ini. Pengelolaan limbah yang tidak tepat dari industri, kebocoran, dan remediasi polusi yang paling penting dapat menyebabkan kerusakan - khususnya pada perbaikan air tanah dan tanah dimana nanopartikel dapat berpindah dari satu media ke medium lainnya. Di antara berbagai spesies nanopartikel besi, nano zero-valent iron (nZVI) dianggap sangat reaktif. Setelah nZVI digunakan sebagai penghalang reaktif permeabel untuk perlakuan *in situ* air tanah, nZVI mengalami transformasi dengan kontaminan serta lingkungan yang terpapar. Adanya nanopartikel besi di lingkungan menyebabkan banyak dampak toksik pada

mikroorganisme dan fauna tanah, secara langsung dan tidak langsung yang signifikan terhadap lingkungan. Dampak toksikologi yang cukup besar dari nanopartikel besi pada mikroorganisme tanah dan perubahan biomassa mikroba dapat disebabkan oleh tekanan nanopartikel besi yang diinduksikan (Saccà *et al.*, 2014; Vittori *et al.*, 2013). Vittori *et al.* (2013) mengevaluasi dampak nanopartikel yang direkayasa pada massa mikroba tanah dan mengamati perubahannya. Selain itu, tanggapan stres transkripsi dan proteomik terhadap bakteri tanah *Bacillus cereus* oleh nZVI diamati oleh Fajardo *et al.* (2015).

Auffan *et al.* (2008) melaporkan hubungan antara keadaan oksidasi nanopartikel besi dan sitotoksitas. Untuk tujuan ini, Auffan *et al.* membandingkan dampak sitotoksik nZVI dan nanopartikel oksida besi (magnetit dan maghemite) terhadap bakteri gram negatif *E. coli*. Toksisitas nZVI ditemukan lebih tinggi dari nanopartikel oksida besi lainnya. Diperkirakan bahwa toksisitas berkaitan dengan oksidasi nanopartikel besi yang menghasilkan tekanan oksidatif dari spesies oksigen reaktif (*reactive oxygen species* = ROS). ROS mencakup radikal superoksida yang sangat tidak stabil, radikal hidroksil dan hidrogen peroksida bebas yang mudah larut dan relatif panjang, yang menyerap pada membran sel dan mengganggu fungsi sel. Pada penelitian lain yang dilakukan Lee *et al.* (2008) menemukan bahwa nZVI menunjukkan aktivitas bakterisida yang kuat dalam kondisi anaerob dengan korelasi linier antara inaktivasi log *E. coli* dan nZVI. Toksisitas nZVI di bawah kondisi jenuh oksigen secara signifikan lebih rendah daripada kondisi hampa oksigen, diperkirakan terkait dengan oksidasi dan membentuk lapisan oksida besi. Fenomena ini dikonfirmasi oleh studi Li *et al.* (2010) yang menunjukkan bahwa oksidasi lengkap nZVI dalam kondisi aerobik hampir menghilangkan efek bakterisidal. Selain itu, Fe (II) ditemukan lebih beracun dalam kondisi hampa oksigen. Hal ini menunjukkan bahwa pelepasan Fe (II) dari nZVI berkontribusi terhadap toksisitas. Demikian juga, nZVI memicu gangguan fisik membran seluler yang substansial, yang menyebabkan inaktivasi sel dengan menembus membran sel dan menyebabkan kerusakan fisik atau dengan meningkatkan efek biosida Fe (II).

Perubahan waktu dan permukaan berpengaruh terhadap perilaku toksisitas nZVI. Phenrat *et al.* (2009) menyatakan adanya korelasi sifat kimia dan permukaan nZVI dengan toksisitas. Dalam penelitian ini, Phenrat *et al.* menggunakan nZVI yang masih baru (11 bulan), magnetit, dan poliaspartat modifikasi permukaan nZVI ke sel mamalia. Ditemukan bahwa sifat partikel seperti aktivitas redoks, laju sedimentasi, dan aglomerasi, menghasilkan perubahan morfologis pada sel neuron dan mikroglia tikus pengerat sel mamalia. Namun, nZVI yang dimodifikasi permukaannya menunjukkan toksisitas yang berkurang karena mengurangi sedimentasi partikel yang pada akhirnya membatasi paparan partikel ke sel. nZVI yang baru menunjukkan dampak yang luar biasa sementara nZVI yang lama menunjukkan perubahan morfologi yang tidak signifikan pada tingkat ATP mitokondria dan penurunan pada sel neuron (Phenrat *et al.*, 2009). Chen *et al.* (2013) mengevaluasi efek toksik dari tiga larutan berbeda yang mengandung karboksimetil selulosa nZVI (CMC-nZVI), nFe_3O_4 dan larutan ion besi Fe(II) dengan memperlihatkan perubahan embrio ikan medaka. Larutan CMC-nZVI ternyata lebih beracun bagi embrio dibandingkan dengan larutan Fe(II) dan nFe_3O_4 . Larutan CMC-nZVI terdiri dari berbagai bentuk besi yang teroksidasi, yang dihasilkan dari nZVI yang menyebabkan hipoksia, peningkatan toksisitas dan tegangan oksidatif ROS pada embrio ikan medaka. Sifat fisikokimia nZVI berubah dalam media berair, seperti reaktivitas kimia, agregasi partikel, dan lain-lain, yang selanjutnya mempengaruhi ketersediaan hayati atau pengambilan nanopartikel dan memodifikasi perilaku toksisitas nZVI pada ikan.

Beberapa literatur menunjukkan bahwa nanopartikel stabil atau agen capping tidak membantu mengurangi toksisitas oksida besi. Dalam studi Baumann *et al.* (2014) memfungsikan nanopartikel besi (IONP) dengan empat larutan berbeda: askorbat (ASC IONP), sitrat (CIT-IONP), dekstran (DEX-IONP), dan polivinilpirolidon (PVP IONP) serta mengevaluasi toksisitas akutnya terhadap neonatus kutu air *Daphnia magna*. Efek immobilisasi tertinggi tercatat untuk ASC-IONP dan DEX-IONP. Pada neonatus, ASC-IONP dan DEX-IONP diaglomerasi dan diadsorpsi ke tempurung dan alat penyaring, menyebabkan

imobilisasi tinggi. Imobilisasi yang lebih rendah ditemukan pada CIT-IONP. Selanjutnya, ekdisis yang tidak lengkap terjadi pada konsentrasi tinggi ASC-IONP, DEX-IONP, dan CIT-IONP. PVP-IONP tidak menimbulkan efek negatif, meskipun jumlah yang tinggi terlihat tertelan oleh daphnia. PVT IONP menunjukkan stabilitas koloid tertinggi tanpa aglomerasi, adsorpsi, atau pembubaran. Diperkirakan bahwa diameter hidrodinamik atau jenis gaya stabilisasi tidak menyebabkan toksisitas pada daphnia, namun faktor seperti stabilitas koloid dan pelepasan ion dari material, menghasilkan ROS dalam daphnia.

Alga hijau adalah indikator ekologi dan mewakili kesehatan ekosistem perairan. Toksisitas nanopartikel oksida besi superparamagnet (*superparamagnetic iron oxide nanoparticles* = SPION) telah diteliti terhadap ganggang hijau *Chlorella vulgaris*. Sel *Chlorella vulgaris* diuji dengan tiga suspensi nanopartikel oksida besi dengan konsentrasi kimia yang berbeda. SPION menimbulkan toksisitas yang besar, mengganggu aktivitas fotokimia sel alga dengan menginduksi stres oksidatif, dan menghambat pembelahan sel (Barhoumi & Dewez, 2013).

Efek mematikan nanopartikel besi terhadap organisme air telah diteliti oleh peneliti yang berbeda. Li *et al.* (2009) menyelidiki efek nZVI pada aktivitas enzimatis antioksidan dan peroksidasi lipid di Medaka (*Oryzias latipes*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa nZVI menyebabkan gangguan pada sistem pertahanan oksidatif untuk embrio dan dewasa, serta kerusakan oksidatif pada embrio dengan beberapa efek yang diamati pada konsentrasi serendah 0,5 mg/L. Ikan dewasa juga menunjukkan gangguan keseimbangan antioksidan meski mereka bisa pulih setelahnya. Selanjutnya, perubahan histopatologis dan perubahan morfologi diamati pada insang dan usus ikan dewasa. Remya *et al.* (2015) mengevaluasi efek toksisitas kronis dari nanopartikel besi oksida (Fe_2O_3) dengan konsentrasi 500 mg/L terhadap aktivitas Na^+/K^+ ATPase, haematologis, ionoregulasi dan insang tertentu dari ikan mas, *Labeo rohita* di India,. Dibandingkan dengan kelompok kontrol, peningkatan kadar hemoglobin (Hb) yang signifikan, jumlah sel darah merah (*Red Blood Cell* = RBC) dan kadar

hematokrit (Ht) diperhatikan. Nanopartikel Fe_2O_3 juga menyebabkan beberapa variasi pada ionoregulasi yang menghasilkan hiponatremia (Na^+), hipokloremia (Cl^-) dan hipokalemia (K^+). Tren biphas pada aktivitas insang Na^+/K^+ ATPase juga diamati. Taze *et al.* (2016) mengamati respons oksidatif kerang *Mytilus galloprovincialis* setelah terpapar nanopartikel oksida besi dan oksida besi yang dimasukkan ke dalam zeolit selama 1, 3, dan 7 hari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua efektif menginduksi perubahan pada fisiologi hewan dengan menyebabkan stres oksidatif pada haemosit kerang yang terpapar dibandingkan dengan hewan kontrol. Efek toksisitas diamati oleh peningkatan yang signifikan pada produksi spesies oksigen reaktif (ROS), peroksidasi lemak, karbonilasi protein, konjugat ubiquitin, dan kerusakan DNA.

Blinova *et al.* (2017) mengevaluasi toksisitas nanopartikel oksida dan besi curah pada *D. magna*. Tidak ada perbedaan yang signifikan yang diamati pada efek biologis dari kedua nanopartikel berukuran magnetit. Meskipun, nanopartikel oksida besi menginduksi toksisitas sangat rendah ($\text{EC}_{50} < 100$ ppm) sampai *D. magna* dan gulma bebek, *Lemna minor* dalam uji akut standar. Telah diamati bahwa pada konsentrasi magnetit subtoksik akut (10 dan 100 ppm), jumlah neonatus yang menetas dari *D. magna ephippia* menurun.

Selain itu, dampak lingkungan sekunder dari nZVI telah diteliti dalam organisme tanah. Beberapa penelitian mengungkapkan bahwa nanopartikel besi termasuk nZVI dan nanopartikel magnetik memiliki efek positif pada komunitas mikroba tanah dan memfasilitasi siklus karbon dan nitrogen di dalam tanah. Besi oksida nanopartikel magnetik (*Iron Oxide Magnetic Nano Particles* = IOMNPs) berpotensi merangsang beberapa pertumbuhan bakteri dan mengubah struktur komunitas bakteri tanah, walaupun kelimpahan bakteri tidak berubah. Sementara itu, aktivitas urease dan invertase tanah meningkat secara signifikan berdasarkan amandemen IOMNP, yang dapat menjadi konsekuensi dari perubahan pada komunitas bakteri (He *et al.*, 2011). El-Temsah & Joner (2012) mengevaluasi efek ekotoksikologis nZVI yang dilapisi dengan karboksimetil selulosa pada dua spesies cacing tanah, *Eisenia fetida* dan *Lumbricus rubellus*. Cacing tanah terkena konsentrasi nZVI yang berbeda mulai dari 0 sampai 2000 mg nZVI/kg tanah.

Perubahan fisik seperti perubahan berat badan dan mortalitas diamati untuk kedua spesies cacing tanah pada konsentrasi 500 mg/Kg tanah. Reproduksi juga terpengaruh pada 100 mg nZVI/Kg. Namun efek toksisitas nZVI pada tanah yang telah lama, berkurang secara signifikan dibandingkan dengan tanah yang baru (El-Temsah & Joner, 2012).

Fajardo *et al.* (2015) mempelajari dampak toksisitas nZVI sisa pada tanah yang terkontaminasi logam. Sifat tanah tercemar logam berat (Pb, Zn) dievaluasi setelah percobaan pelindian. Tidak ada dampak negatif pada sifat fisiko-kimia yang diamati setelah paparan nZVI yang lama. Ditemukan bahwa lamanya paparan nZVI memiliki efek negatif pada sifat tanah dan perlakuan nanopartikel meningkatkan ketersediaan Fe ke tanah. Selain itu, dampak racun umur nZVI terkait dengan kontaminan logam tanah. Namun, tanah Pb-nZVI menunjukkan perubahan keanekaragaman hayati, meningkatkan stres oksidatif dan toksisitas Pb. Peningkatan aktivitas biologis dan penurunan toksisitas Zn diamati di tanah Zn-nZVI. Canivet *et al.* (2015) melaporkan bahwa nanopartikel besi tidak memiliki dampak sitotoksitas yang signifikan pada bryophita (*Physcomitrella patens*). Hasil serupa diamati pada penelitian lain bahwa nanopartikel besi tidak menunjukkan dampak yang merugikan pada perkecambahan biji pada konsentrasi nanopartikel besi rendah (0-5000 mg/L) (El-Temsah & Joner, 2012). Stres oksidatif pada tanaman dan sel hewan telah dipelajari oleh banyak peneliti. Studi menunjukkan bahwa banyak faktor yang mempengaruhi perilaku nanopartikel besi saat dilepaskan ke lingkungan. Meskipun survei literatur mengungkapkan bahwa kehadiran nanopartikel besi di tanah menunjukkan kurang sitotoksitas pada tanaman dan dapat berdampak positif pada perkecambahan tanaman, skenario ini tidak berlaku untuk semua kondisi lingkungan karena variasi jenis tanah, konsentrasi nanopartikel besi yang digunakan, dan komposisi kimia nanopartikel (Canivet *et al.*, 2015; El-Temsah & Joner, 2012).

Untuk mengatasi masalah toksikologi, penelitian telah dikembangkan pada produksi nanopartikel yang ramah lingkungan. Penelitian-penelitian tersebut telah mengungkap bahwa nanopartikel biosintesis kurang beracun daripada nanopartikel yang diproduksi dengan senyawa anorganik (Shakibaie *et al.*, 2013;

Usha Rani & Rajasekharreddy, 2011). Dalam kasus nanopartikel besi biosintesis, Nadagouda *et al.* (2010) mempelajari efek toksik nanomaterial *phyto* yang disintesis pada sel keratinosit manusia. Biokompatibilitas nZVI disintesis menggunakan teh hijau dan borohidrida karena zat pereduksi dinilai menggunakan metil tetrazolium (MTS) dan uji laktat dehidrogenase (LDH) dengan cara mengekspos garis sel ke nZVI selama 24-48 jam. Kebocoran LDH meningkat dengan peningkatan ukuran partikel, sehingga menekankan membran seluler. Oleh karena itu, nZVI yang disintesis menggunakan teh hijau ukurannya jauh lebih kecil dan telah terbukti tidak beracun terhadap keratinosit manusia bila dibandingkan dengan nanopartikel yang disintesis dengan menggunakan proses reduksi borohidrida. Hasil penelitian yang mirip adalah studi yang dilakukan Markova *et al.* (2014) yang mengevaluasi dampak nanopartikel besi yang disintesis dari tanaman terhadap organisme yang memiliki kepentingan ekologis termasuk cyanobacterium (*Synechococcus nidulans*), alga hijau (*Pseudokirchneriella subcapitata*), dan organisme invertebrata (*Daphnia magna*). Hasil uji toksikologi menunjukkan nanopartikel besi yang disintesis dari teh hijau tidak berdampak negatif pada cyanobacterium (*S. nidulans*), alga hijau (*P. subcapitata*), dan invertebrata (*D. magna*) (Filser *et al.*, 2013). Studi di atas menunjukkan bahwa nanopartikel yang disintesis dari tanaman aman bagi lingkungan dan manusia (Saif *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2017; Bhuvaneshwari *et al.*, 2017).

A.4. Scrap Besi

Bengkel adalah suatu tempat untuk merawat atau memperbaiki sesuatu yang rusak. Pada umumnya bengkel mempunyai spesifikasi tertentu menurut jenis pekerjaan jasa yang dapat dilayaninya, misalnya bengkel bubut, bengkel las, bengkel listrik, bengkel mobil dan lain-lain. Bengkel bubut adalah bengkel yang mempunyai kemampuan untuk menghasilkan benda-benda tertentu, seperti sekrup, mur/baut, as, membentuk suatu alat dengan spesifikasi/ukuran tertentu yang kadang-kadang ukurannya tidak standar atau sulit ditemukan dipasaran (Zulhan, 2017). Mesin bubut merupakan salah satu *metal cutting machine* dengan

gerak utama berputar, tempat benda kerja dicekam dan berputar pada sumbunya, sedangkan alat potong (*cutting tool*) bergerak memotong sepanjang benda kerja, sehingga akan terbentuk geram (Suharno dkk., 2012).

Kegiatan praktik mesin bubut menghasilkan limbah berupa serpihan-serpihan (*scrap*). Limbah padat dari bengkel bubut selama ini kebanyakan dimanfaatkan untuk besi daur ulang dengan nilai ekonomi yang sangat rendah. Serbuk besi dari bengkel bubut yang berukuran sangat kecil biasanya tidak dimanfaatkan lagi, dibuang secara langsung dan hal ini menyebabkan pencemaran lingkungan (Sunardi dkk., 2015; Sunardi, 2009). Limbah ini bersifat korosif akan menyebabkan kesuburan tanah menurun. Di dalam tanah akan terjadinya keracunan besi pada tanah yang mempunyai kelarutan besi yang tinggi. Hal ini disebabkan unsur hara yang berlebihan sangat merugikan, karena bukan saja merupakan kondisi yang mubazir, tetapi juga dapat menghambat pertumbuhan tanaman akibat terhambatnya ketersediaan unsur hara yang lain atau bahkan dapat menyebabkan terjadinya keracunan tanaman. Apabila limbah bercampur dengan air, maka air tersebut akan tercemar. Kandungan Fe yang sangat tinggi di dalam air akan menyebabkan biota dalam air mati dan keseimbangan ekologi akan terganggu (Zhang *et al.*, 2017).

Di dalam limbah masih terdapat kandungan bahan berharga yang apabila didaur ulang dapat memberikan laba ekonomis yaitu dengan prinsip *reuse*, *recycle* dan *recovery*. Berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan, limbah besi bengkel bubut dapat disintesis menjadi ferro sulfat mempunyai kadar Fe 99%. Kadar ferro sulfat tersebut memenuhi syarat mutu yang ditetapkan dalam SNI 06-4888-1998 dan syarat mutu yang ditetapkan dalam Farmakope Indonesia Edisi IV (Sunardi, 2009).

A.5. Kulit Pisang dan Senyawa Polifenol

Pisang merupakan tanaman buah tropis yang berasal dari Asia Tenggara, Brazil, dan India. Pisang menjadi buah yang penting di masyarakat Indonesia, karena pisang merupakan buah yang sering dikonsumsi dibandingkan dengan buah yang lain dan dikonsumsi tanpa memperhatikan tingkat sosial. Indonesia

merupakan penghasil pisang terbesar keenam di dunia. Bahkan di Asia, Indonesia merupakan penghasil pisang terbesar, karena hampir 50% produksi pisang di Asia, dihasilkan oleh Indonesia, dan setiap tahun produksinya terus meningkat (Djajanegara, 2016).

Konsumsi pisang di Indonesia menempati posisi tertinggi diantara buah-buahan yang lain, yaitu mencapai 18,9 per kapita per tahun. Tingginya konsumsi pisang ini tentunya diikuti banyaknya kulit pisang sehingga diperlukan alternatif lain (Hanum dkk., 2012). Jumlah kulit pisang sekitar 18-33% dari seluruh buah dan merupakan produk limbah. Untuk memanfaatkan kulit pisang sebagai sumber komponen berharga, ditentukan komposisi gizi, komponen antioksidan dan aktivitas dari tiga varietas pisang yaitu Pachabale, Yelakkibale dan Nendranbale. Kisaran konstituen untuk protein diperkirakan 4,67% , 5,13-11,26%, 8,9-12,96%, masing-masing untuk ekstrak eter dan abu. Kandungan besi tinggi pada Pachabale (10 mg/100g). Polifenol berada di kisaran 200-850 mg setara asam galat/100g. Sebuah aktivitas *scavenging*, radikal bebas yang lebih tinggi (90%) diperoleh pada nendranbale kupas dalam ekstrak etanol dibandingkan dengan air (64%) dan ekstrak metanol (62%) . Di antara tiga varietas Nendranbale kulit menunjukkan aktivitas antioksidan tinggi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kulit pisang memiliki antioksidan potensial dari beberapa varietas perbedaan yang diamati (Nagarajaiah & Prakash, 2011; Dikshit *et al.*, 2016)

Kulit pisang memiliki kandungan nutrisi yang tinggi, terutama kulit pisang *Musa sapientum* (Anwange, 2008). Tabel 2 menunjukkan nilai nutrisi yang terkandung di dalam kulit pisang ini.

Tabel 1. Kandungan Nutrisi Kulit Pisang Musa Sapientum

Parameter	Konsentrasi
Materi organik (%)	91,5 ± 0,05
Protein (%)	0,90 ± 0,25
Lemak kasar (%)	1,70 ± 0,10
Karbohidrat (%)	59,00 ± 1,36
Serat kasar (%)	31,70 ± 0,25
Hidrogen sianida (mg/g)	1,33 ± 0,10
Oksalat (mg/g)	0,51 ± 0,14
Pitat (mg/g)	0,28 ± 0,26
Saponin (mg/g)	24,00 ± 0,27

(Sumber: Anwange *et al.*, 2009)

Kulit pisang mengandung zat nutrisi berupa tanin yaitu 6,84 berwarna hijau, 4,97% pada kulit pisang hampir masak dan 4,69% pada kulit pisang yang sudah masak (Pereira & Maraschin, 2015). Tanin merupakan salah satu senyawa metabolit sekunder yang terdapat pada tanaman dan disintesis oleh tanaman. Tanin tergolong senyawa polifenol dengan karakteristiknya yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan makromolekul lainnya. Tanin dibagi menjadi dua kelompok yaitu tanin yang mudah terhidrolisis dan tanin terkondensasi. Tanin yang mudah terhidrolisis merupakan polimer *gallic* atau *ellagic acid* yang berikatan ester dengan sebuah molekul gula, sedangkan tanin terkondensasi merupakan polimer senyawa flavonoid dengan ikatan karbon-karbon (Adedayo *et al.*, 2016).

Sifat utama tanin pada tanaman tergantung pada gugus fenolik-OH yang terkandung dalam tanin. Secara garis besar sifat tanin dapat dijabarkan sebagai berikut:

- a. Tanin secara umum memiliki gugus fenol dan bersifat koloid.
- b. Semua jenis tanin dapat larut dalam air, kelarutannya besar dan akan bertambah besar apabila dilarutkan dalam air panas. Begitu pula dalam pelarut organik seperti metanol, etanol, aseton dan pelarut organik lainnya.
- c. Reaksi warna terjadi bila disatukan dengan garam besi. Reaksi ini digunakan untuk menguji klasifikasi tanin. Reaksi tanin dengan garam besi akan memberikan warna hijau dan biru kehitaman, tetapi uji ini kurang baik karena selain tanin yang dapat memberikan reaksi warna, zat-zat lain juga dapat memberikan reaksi warna yang sama.
- d. Tanin mulai terurai pada suhu $98,8^{\circ}\text{C}$.
- e. Tanin dapat dihidrolisis oleh asam, basa, dan enzim.
- f. Ikatan kimia yang terjadi antara tanin-protein atau polimer lainnya terdiri dari ikatan hidrogen, ikatan ionik, dan ikatan kovalen.
- g. Tanin mempunyai berat molekul tinggi dan cenderung mudah dioksidasi menjadi suatu polimer, sebagian besar tanin amorf (tidak berbentuk) dan tidak mempunyai titik leleh.

- h. Warna tanin akan menjadi gelap apabila terkena cahaya atau dibiarkan di udara terbuka.
- i. Tanin mempunyai sifat bakteristatik dan fungistatik.

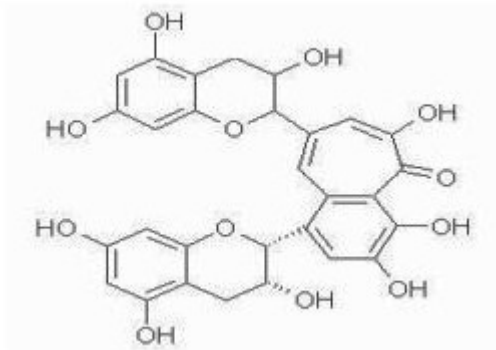
(Adedayo *et al.*, 2016; Sundaram *et al.*, 2011)

Polifenol adalah kelompok zat kimia yang ditemukan pada tumbuhan. Zat ini memiliki tanda khas yaitu memiliki banyak gugus fenol dalam molekulnya. Polifenol sering terdapat dalam bentuk glikosida polar dan mudah larut dalam pelarut polar (Yeddes *et al.*, 2013). Beberapa golongan bahan polimer penting dalam tumbuhan seperti lignin, melanin dan tanin adalah senyawa polifenol dan kadang-kadang satuan fenolitik dijumpai pada protein, alkaloid dan terpenoid (Jadhav *et al.*, 2013).

Senyawa fenol sangat peka terhadap oksidasi enzim dan mungkin hilang pada proses isolasi akibat kerja enzim fenolase yang terdapat dalam tumbuhan. Ekstraksi senyawa fenol tumbuhan dengan etanol mendidih biasanya mencegah terjadinya oksidasi enzim. Semua senyawa fenol berupa senyawa aromatik sehingga semuanya menunjukkan serapan kuat di daerah spektrum UV. Selain itu secara khas senyawa fenol menunjukkan geseran batokrom pada spektrumnya bila ditambahkan basa. Karena itu cara spektrometri penting terutama untuk identifikasi dan analisis kuantitatif senyawa fenol (Mystrioti *et al.*, 2015).

Polifenol berperan dalam memberi warna pada suatu tumbuhan seperti warna daun saat musim gugur. Polifenol banyak ditemukan dalam buah-buahan, sayuran serta biji-bijian. Rata-rata manusia mengkonsumsi polifenol dalam sehari sampai 23 mg. Khasiat dari polifenol adalah menurunkan kadar gula darah dan efek melindungi terhadap berbagai penyakit seperti kanker. Polifenol membantu melawan pembentukan radikal bebas dalam tubuh sehingga dapat memperlambat penuaan dini (Haslam *et al.*, 1989).

Struktur polifenol dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Polifenol

Jenis-Jenis polifenol antara lain:

a. Tanin

Tanin merupakan senyawa kimia yang terdapat luas dalam tumbuhan berpembuluh, khusus dalam tumbuhan *angiospermae* terdapat dalam jaringan kayu. Secara kimia terdapat dua jenis utama tanin, yaitu tanin terkondensasi dan tanin terhidrolisis. Tanin terkondensasi atau flavolan secara biosintesis dapat dianggap terbentuk dengan cara kondensasi katekin tunggal (galokatekin) yang membentuk senyawa dimer dan kemudian oligomer yang lebih tinggi. Ikatan karbon-karbon menghubungkan satu flavon dengan satuan berikutnya melalui ikatan 4-6 atau 6-8. Kebanyakan flavolan mempunyai 2-20 satuan flavon. Tanin terhidrolisis terdiri atas dua kelas yaitu gallotanin dan ellagitanin. Pada gallotanin, inti yang berupa glukosa dikelilingi oleh lima atau lebih gugus ester galoil. Pada ellagitanin, inti molekul berupa senyawa dimer asam galat yaitu asam heksahidroksidifenat, yang berikatan dengan glukosa. Bila dihidrolisis, ellagitanin ini menghasilkan asam elagat (Lopes *et al.*, 1999; Padilla-Camberos *et al.*, 2016).

b. Lignin

Lignin adalah salah satu komponen penyusun tanaman. Secara umum, tanaman terbentuk dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Pada batang tanaman, lignin berfungsi sebagai bahan pengikat komponen penyusun lainnya, sehingga suatu pohon bisa berdiri tegak (seperti semen pada sebuah batang beton).

Berbeda dengan selulosa yang terutama terbentuk dari gugus karbohidrat, lignin terbentuk dari gugus aromatik yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik, yang terdiri dari 2-3 karbon. Pada proses pirolisa lignin, dihasilkan senyawa kimia aromatis yang berupa fenol, terutama kresol (Agama-Acevedo *et al.*, 2016; Erdem *et al.*, 2016).

c. Melanin

Melanin adalah senyawa biologi yang ditemukan pada tanaman, hewan, dan protista, yang berfungsi sebagai pigmen. Pigmen yang dihasilkan biasanya merupakan turunan dari asam amino tirosin. Banyak jenis melanin yang tidak larut di dalam garam. Jenis melanin yang paling umum adalah eumelanin dan pheomelanin (Haslam & Cai, 1994; Singh *et al.*, 2017).

A.6. Adsorpsi

Adsorpsi atau penyerapan adalah suatu proses yang terjadi ketika suatu fluida, cairan maupun gas, terikat kepada suatu padatan atau cairan (zat penyerap, adsorben) dan akhirnya membentuk suatu lapisan tipis atau film (zat terjerap, adsorbat) pada permukaannya. Adsorpsi secara umum adalah proses penggumpalan substansi terlarut (*soluble*) yang ada dalam larutan, oleh permukaan zat atau benda penyerap, di mana terjadi suatu ikatan kimia fisika antara substansi dengan penyerapnya. Definisi lain menyatakan adsorpsi sebagai suatu peristiwa penyerapan pada lapisan permukaan atau antar fasa, di mana molekul dari suatu materi terkumpul pada bahan pengadsorpsi atau adsorben (Faust & Aly, 1987; Rodrigues *et al.*, 1988).

Pada proses adsorpsi terdapat dua istilah yang sering digunakan yaitu adsorbat dan adsorben. Adsorbat adalah senyawa yang teradsorpsi atau senyawa yang akan dipisahkan dari pelarutnya dengan menggunakan adsorben, sedangkan adsorben adalah suatu media penyerap yang dalam (Jung *et al.*, 2000). Proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu kelarutan adsorbat, pH sistem, temperatur sistem, keberadaan zat terlarut selain adsorbat, jenis adsorben, dan waktu kontak. Molekul-molekul adsorbat dapat menempel pada permukaan

adsorben akibat adanya energi permukaan (*surface energy*) (Yildirim & Kara, 2013; Hama & Watanabe, 2013).

Berdasarkan perbedaan besarnya gaya tarik-menarik antara adsorben dan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua jenis yaitu adsorpsi fisik (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*) (Long, 2013; Wen *et al.*, 2014). Adsorpsi fisik adalah proses adsorpsi yang diakibatkan terjadinya gaya van der Waals antara adsorbat dan adsorben. Gaya van der Waals adalah suatu gaya yang lemah sehingga adsorbat dapat bergerak bebas pada permukaan adsorben dan adsorbat dapat kembali lepas dari permukaan adsorben dengan demikian dapat diketahui bahwa adsorpsi fisik merupakan suatu proses reversibel atau dapat balik dan dapat terbentuk beberapa lapis adsorbat pada permukaan adsorben. Adsorpsi fisik sangat dipengaruhi oleh suhu, semakin tinggi suhu maka semakin sedikit adsorbat yang teradsorpsi (Yildirim & Kara, 2013; Barghi *et al.*, 2014).

Adsorpsi kimia adalah adsorpsi yang terjadi akibat suatu reaksi kimia antara adsorben dan adsorbat (terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan kimia). Pada proses ini molekul-molekul adsorbat tidak dapat bergerak bebas pada permukaan adsorben. Proses adsorpsi kimia umumnya bersifat irreversibel atau tidak dapat balik dan hanya terbentuk satu lapisan adsorbat pada permukaan adsorben. Proses adsorpsi kimia umumnya membutuhkan energi aktivasi, sehingga semakin tinggi suhu semakin banyak adsorbat yang teradsorpsi (Barghi *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2015).

Hubungan antara jumlah adsorbat yang terjerap dengan konsentrasi adsorbat dalam larutan pada keadaan kesetimbangan dan suhu tetap dapat dinyatakan dengan isoterm adsorpsi. Model kesetimbangan adsorpsi sistem tunggal adalah:

a. Isoterm Freundlich

Adsorpsi zat terlarut (dari suatu larutan) pada padatan adsorben merupakan hal yang penting. Aplikasi penggunaan prinsip ini antara lain penghilangan warna larutan (*decolorizing*) dengan menggunakan batu apung (*charcoal*) dan proses pemisahan dengan menggunakan teknik kromatografi (Altun & Kar, 2016;

Rouquerol *et al.*, 2014). Pendekatan isoterm adsorpsi yang cukup memuaskan dijelaskan oleh Freundlich (1909).

$$\frac{X_m}{m} = kC^{1/n} \quad (5)$$

keterangan:

X_m = berat zat yang diadsorpsi

m = berat adsorben

C = konsentrasi zat

Harga k dan n adalah konstanta adsorpsi yang nilainya bergantung pada jenis adsorben dan suhu adsorpsi.

Dari persamaan (5) dapat diturunkan persamaan sebagai berikut:

$$\log\left(\frac{X_m}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

Bila dibuat kurva $\log (X_m / m)$ terhadap $\log C$ akan diperoleh persamaan linear dengan intersep $\log k$ dan kemiringan $1/n$, sehingga nilai k dan n dapat dihitung .

b. Persamaan Langmuir

Pada tahun 1918, Langmuir menurunkan teori isoterm adsorpsi dengan menggunakan model sederhana berupa padatan yang mengadsorpsi gas pada permukaannya (Rudzinski & Everett, 1992; Jeppu & Clement, 2012; State *et al.*, 2012). Model ini mendefinisikan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben.

Pendekatan Langmuir meliputi lima asumsi mutlak, yaitu:

1. Gas yang teradsorpsi berkelakuan ideal dalam fasa uap.
2. Gas yang teradsorpsi dibatasi sampai lapisan *monolayer*.
3. Permukaan adsorbat homogen, artinya afinitas setiap kedudukan ikatan untuk molekul gas sama.
4. Tidak ada antaraksi lateral antar molekul adsorbat.
5. Molekul gas yang teradsorpsi terlokalisasi, artinya mereka tidak bergerak pada permukaan.

Persamaan Langmuir ditulis sebagai berikut:

$$\frac{X_m}{m} = \frac{a.C}{1+b.C} \quad (7)$$

$$\frac{x_m}{m.C} = \frac{a}{1+b.C} \quad (8)$$

$$\frac{m.C}{x_m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}.C \quad (9)$$

Dengan membuat kurva $\frac{m.C}{x_m}$ terhadap C akan diperoleh persamaan linear dengan intersep $\frac{1}{a}$ dan kemiringan $\frac{b}{a}$, sehingga nilai a dan b dapat dihitung. Nilai a dan b menunjukkan daya adsorpsi (Faust & Aly, 1987; Rodrigues *et al.*, 1988).

A.7. Kromium

Kromium berasal dari bahasa Yunani (Chroma) yang berarti warna. Dalam bahan kimia, krom dilambangkan dengan “Cr”. Sebagai salah satu unsur logam berat, Cr mempunyai nomor atom (NA) 24 dan mempunyai berat atom (BA) 51,996. Logam Cr pertama kali ditemukan oleh Vagueline pada tahun 1797 (IETEG, 2005).

Senyawa krom biasanya digunakan dalam industri penyamakan, industri tekstil, industri elektroplating, sebagai radiator tahan karat dan lain-lain (Dutta *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2011). Dalam industri tekstil, senyawa krom banyak digunakan dalam proses pencelupan, baik sebagai zat warna maupun sebagai mordan (pengikat warna) (Kumar *et al.*, 2017; Raman & Kanmani, 2016; Vankar, 2000; Yagub *et al.*, 2014).

Krom merupakan elemen berbahaya di permukaan bumi dan dijumpai dalam kondisi oksida antara Cr(0) sampai Cr(VI), tetapi hanya krom bervalensi tiga dan enam memiliki kesamaan sifat biologinya (Habiba *et al.*, 2017). Krom bervalensi tiga umumnya merupakan bentuk yang umum dijumpai di alam, dan dalam material biologis krom selalu berbentuk Cr(III). Cr(VI) merupakan salah satu material organik pengoksida tinggi. Cr(III) memiliki sifat racun yang rendah dibanding dengan Cr(VI) (Sheng *et al.*, 2016). Pada bahan makanan dan tumbuhan, mobilitas krom relatif rendah, dan diperkirakan konsumsi harian komponen ini pada manusia di bawah 100 µg, kebanyakan berasal dari makanan, sedangkan konsumsinya dari air dan udara dalam level yang rendah (Gheju, 2011).

Kontaminasi secara terus menerus ke lingkungan oleh logam berat semakin signifikan dan terkenal sebagai masalah penting dunia modern. Logam kontaminan lingkungan sangat bermasalah karena tidak seperti kebanyakan kontaminan organik, karena non-biodegradable dan dapat terakumulasi dalam jaringan hidup, sehingga menjadi terkonsentrasi di seluruh rantai makanan dan menyebabkan berbagai penyakit dan gangguan dalam organisme hidup (Gupta *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2016).

A.8. Keterkaitan Penelitian dengan Asas-asas Ilmu Lingkungan

Asas di dalam suatu ilmu pada dasarnya merupakan penyamarataan kesimpulan secara umum, yang kemudian digunakan sebagai landasan untuk menguraikan gejala (fenomena) dan situasi yang lebih spesifik. Asas dapat terjadi melalui suatu penggunaan dan pengujian metodologi secara terus menerus dan matang, sehingga diakui kebenarannya oleh ilmuwan secara meluas. Tetapi ada pula asas yang hanya diakui oleh segolongan ilmuwan tertentu saja, karena asas ini hanya merupakan penyamarataan secara empiris saja dan hanya benar pada situasi dan kondisi yang lebih terbatas, sehingga terkadang asas ini menjadi bahan pertentangan.

Namun sebaliknya, apabila suatu asas sudah diuji berkali-kali dan hasilnya terus dapat dipertahankan, maka asas ini dapat berubah statusnya menjadi hukum. Begitu pula apabila asas yang mentah dan masih berupa dugaan ilmiah seorang peneliti, biasa disebut hipotesis, Hipotesis ini dapat menjadi asas apabila diuji secara terus menerus sehingga memperoleh kesimpulan adanya kebenaran yang dapat diterapkan secara umum (Chiras, 2010).

Untuk mendapatkan asas baru dengan cara pengujian hipotesis ini disebut cara induksi dan kebanyakan dipergunakan dalam bidang-bidang biologi, kimia dan fisika. Asas baru juga dapat diperoleh dengan cara simulasi komputer dan penggunaan model matematika untuk mendapatkan semacam tiruan keadaan di alam (mimik). Cara lain juga dapat diperoleh dengan metode perbandingan misalnya dengan membandingkan antara daerah yang satu dengan yang lainnya.

Cara-cara untuk mendapatkan asas tersebut dapat dikombinasikan satu dengan yang lainnya.

Ada beberapa asas dalam ilmu lingkungan, yaitu:

1. **ASAS 1** menyatakan bahwa semua energi yang memasuki sebuah organisme, populasi, atau ekosistem yang dianggap sebagai energi tersimpan atau terlepas. Energi dapat diubah dari satu bentuk ke bentuk lain, serta tidak dapat hilang, dihancurkan, maupun diciptakan.
2. **ASAS 2** menyatakan bahwa tidak ada sistem perubahan energi sangat efisien. Misalnya pada Hukum Termodinamika II yaitu "Semua sistem biologi kurang efisien, kecenderungan umum, energi berdegadasi ke dalam bentuk panas yang tidak balik dan beradiasi menuju angkasa."
3. **ASAS 3** menyatakan bahwa materi, energi, ruang, waktu dan keanekaragaman, semuanya termasuk pada sumber alam.
4. **ASAS 4** menyatakan bahwa semua kategori sumber alam, jika pengadaannya telah maksimal, pengaruh unit kenaikannya sering menurun dengan penambahan sumber alam sampai ke tingkat maksimum.
5. **ASAS 5** menyatakan bahwa terdapat dua jenis sumber alam, yaitu sumber alam yang pengadaannya dapat merangsang penggunaan, dan tidak mempunyai daya rangsang penggunaan.
6. **ASAS 6** menyatakan bahwa Individu dan spesies yang mempunyai lebih banyak keturunan daripada saingannya, cenderung akan berhasil mengalahkan saingannya tersebut.
7. **ASAS 7** menyatakan bahwa kemantapan pada keanekaragaman suatu komunitas lebih tinggi di alam lingkungan yang mudah diramal.
8. **ASAS 8** menyatakan bahwa sebuah habitat dapat jenuh atau tidak oleh keanekaragaman takson. Hal tersebut bergantung kepada bagaimana nisia dalam lingkungan hidup dapat memisahkan takson.
9. **ASAS 9** menyatakan bahwa keanekaragaman komunitas apa saja sebanding dengan biomasa dibagi produktivitasnya. Terdapat hubungan antara biomasa, aliran energi, dan keanekaragaman dalam suatu sistem biologi.

10. **ASAS 10** menyatakan bahwa lingkungan yang stabil perbandingan antara biomasa dengan produktivitas dalam perjalanan waktu naik mencapai sebuah asimtot. Sistem biologi menjalani evolusi yang mengarah pada peningkatan efisiensi penggunaan energi pada lingkungan fisik yang stabil.
11. **ASAS 11** menyatakan bahwa sistem yang telah mantap mengeksploitasi sistem yang belum mantap. Contohnya seperti pada hama tikus, serangga dari hutan rawa menyerang tanaman pertanian dilahan transmigrasi.
12. **ASAS 12** menyatakan bahwa kesempurnaan adaptasi suatu sifat atau tabiat tergantung kepada kepentingan relatifnya pada keadaan lingkungan.
13. **ASAS 13** menyatakan bahwa lingkungan yang secara fisik telah mantap memungkinkan terjadinya penimbunan keanekaragaman biologi pada ekosistem yang mantap, serta kemudian dapat menggalakkan kemantapan populasi lebih jauh.
14. **ASAS 14** menyatakan bahwa derajat pola keteraturan naik-turunnya populasi tergantung kepada jumlah keturunan dalam sejarah populasi sebelumnya yang akan mempengaruhi populasi tersebut.

(Asfaw *et al.*, 2011; Ramli *et al.*, 2009)

Pada penelitian ini asas ketiga yang paling sesuai karena materi energi *nano Zero Valent Iron (nZVI)* yang disintesis dengan cara mereaksikan ferro sulfat yang berasal dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang yang berasal dari kulit pisang mempunyai ruang dan waktu dimanfaatkan dan merupakan sumber daya alam.

Materi, energi, ruang, waktu dan keanekaragaman, semuanya termasuk kategori sumber daya alam. Asas ini mempunyai implikasi penting bagi masa depan kesejahteraan hidup manusia. Misalnya hubungan manusia dengan energi. Pada awal sejarah kelahirannya di muka bumi, secara langsung atau tidak langsung manusia bergantung kepada matahari sebagai sumber energi. Kemudian manusia mengalihkan kebergantungannya kepada minyak dan gas bumi sebagai sumber energi. Akan segera menurun dengan sangat tragis, apabila minyak dan gas bumi habis persediaannya di dalam tanah. Saat ini waktu adalah sumber daya alam yang

sangat berharga bagi manusia sehubungan dengan pencarian ganti sumber energi minyak dan gas bumi.

Air juga merupakan salah satu sumber daya alam yang sangat berharga bagi kehidupan makhluk hidup. Dalam kehidupan ekonomi modern, air juga merupakan hal utama untuk budidaya pertanian, perindustrian, pembangkit tenaga listrik, dan transportasi. Pemakaian air minum yang tidak memenuhi standar kualitas akibat pencemaran air akibat perkembangan industri di berbagai bidang dapat menimbulkan gangguan kesehatan, baik secara langsung maupun tidak langsung secara perlahan.

Salah satu jenis polutan yang banyak mendapat perhatian dalam pengelolaan lingkungan adalah Cr(VI). Pembuangan limbah terkontaminasi Cr(VI) ke dalam sumber air (air tanah atau air permukaan) menjadi masalah utama pencemaran karena sifat toksik (Dehghani *et al.*, 2016; Kong *et al.*, 2008; Standeven & Wetterhahn, 1989) dan tidak bisa terdegradasi secara biologis (Shukla *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2014). Oleh karena itu kadar Cr(VI) dalam air sungai harus dikurangi sehingga konsentrasi maksimum yang direkomendasikan oleh otoritas tingkat nasional dan internasional seperti WHO. Penelitian ini diharapkan dapat mensintesis adsorben yang berguna mengolah air sungai menjadi air yang siap diminum. Prinsipnya adalah air sungai diolah dengan proses yang dirancang dengan perlakuan tertentu sehingga diharapkan air sungai dapat dikurangi/dihilangkan Cr(VI) yang membahayakan tubuh sehingga dapat langsung diminum, dengan memperhatikan baku mutu air minum yang ada.

B. Kerangka Berpikir

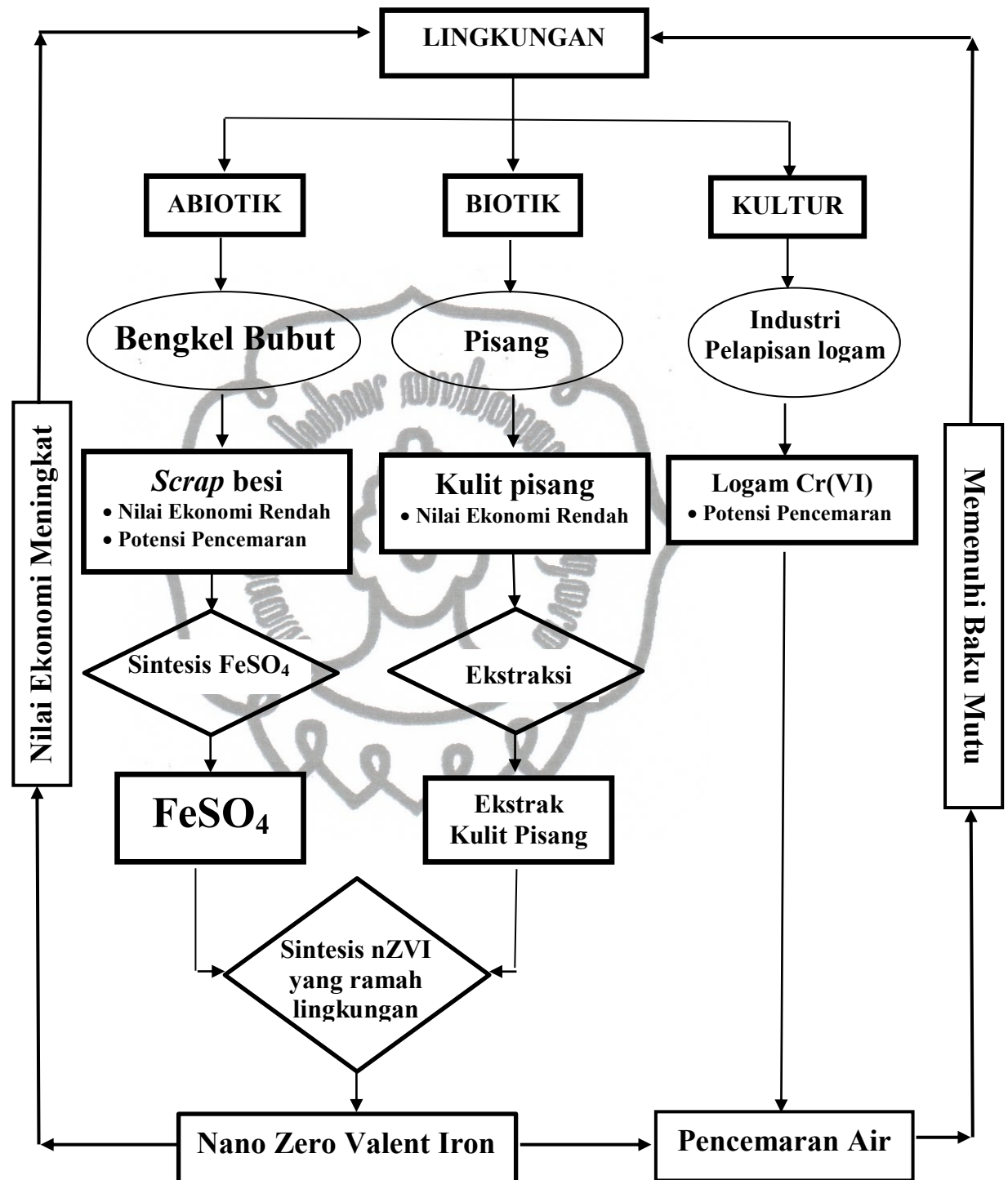
Keberadaan Cr(VI) di lingkungan banyak menjadi perhatian. Hal ini disebabkan terdapat banyak kasus yang menimbulkan bahaya bagi manusia dan makhluk lain baik di perairan. Untuk itu perlu upaya untuk pencegahan bahaya Cr(VI).

Banyak cara yang telah dilakukan untuk menghilangkan Cr(VI) dari dalam air seperti metode reduksi, osmosis terbalik, elektrolisis, metode mikrobiologi dan adsorpsi. Metode adsorpsi merupakan cara yang efektif untuk menghilangkan

Cr(VI)(Fazlzadeh *et al.*, 2016; Mystrioti *et al.*, 2016; Soliemanzadeh & Fekri, 2017; Zou *et al.*, 2016). Beberapa jenis adsorben yang telah digunakan antara lain karbon aktif, alumina aktif, silika gel, serbuk gergaji yang telah diolah, bioadsorber dan nano material. Salah satu nanomaterial adalah *nano Zero Valent Iron* (nZVI). Pemanfaatan nZVI mendapatkan perhatian yang besar karena ukurannya yang kecil, luas permukaan yang besar dan biaya sintesis yang rendah.

Di sisi lain, ada aktivitas-aktivitas manusia yang menghasilkan limbah yaitu bengkel bubut dan industri rumah tangga keripik pisang. Bengkel bubut menghasilkan *scrap* besi sedangkan industri rumah tangga keripik pisang menghasilkan kulit pisang. *Scrap* besi dan kulit pisang berpotensi mencemari lingkungan apabila tidak dikelola dengan baik.

Di dalam limbah masih terdapat kandungan bahan berharga. Apabila limbah didaur ulang dapat memberikan laba ekonomis yaitu dengan prinsip *reuse*, *recycle* dan *recovery*. Berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan, *scrap* besi bengkel bubut dapat disintesis menjadi ferro sulfat, sedangkan kulit pisang ambon kuning mengandung polifenol. Polifenol mempunyai kemampuan mereduksi ferro sulfat sehingga menjadi *nano Zero Valent Iron* (nZVI). Material nZVI mempunyai kemampuan mengadsorpsi Cr(VI), suatu bahan berbahaya beracun yang berbahaya bagi lingkungan dan manusia. Adapun skema kerangka berpikir ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Kerangka Berpikir

C. Hipotesis

Hipotesis yang diajukan adalah :

1. Kadar ferro sulfat heptahidrat yang disintesis dari *scrap* besi memenuhi standar SNI 06-4888-1998 dengan kandungan Fe minimal 19%.
2. Ekstrak kulit pisang ambon kuning mengandung polifenol yang mampu mereduksi Fe^{2+} menjadi Fe^0 .
3. Hasil sintesis yang diperoleh dengan cara mereaksikan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning mempunyai karakteristik sebagai nanopartikel.
4. *Nano Zero Valent Iron* (nZVI) yang disintesis dengan cara mereaksikan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning mampu mengadsorpsi Cr(VI) dalam larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr(VI) dalam limbah cair industri pelapisan logam dan Cr(VI) dalam air sungai.
5. Sintesis nZVI menggunakan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning memberikan dampak lingkungan, sosial, dan ekonomi yang menguntungkan.