

### BAB III. METODE PENELITIAN

#### A. Jenis Penelitian/Desain Penelitian

Penelitian yang akan digunakan adalah eksperimen laboratorium dan kajian pustaka. Penelitian di laboratorium untuk mengetahui kemampuan *nano Zero Valent Iron* (nZVI) yang disintesis dengan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning (*Musa paradisiaca* var. *sapientum* (L) Kunt.). Kajian pustaka digunakan untuk tinjauan aspek lingkungan, aspek sosial, dan aspek ekonomi sintesis nZVI yang ramah lingkungan dan aplikasinya. Tahapan penelitian dilakukan sebagai berikut:

**Tahap pertama** adalah sintesis dan karakterisasi ferro sulfat dari *scrap* besi bengkel bubut. Sintesis dilakukan dengan mereaksikan *scrap* besi dengan asam sulfat 25%. Karakterisasi dilakukan dengan metode Spektroskopi UV-Vis dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

**Tahap kedua** adalah ekstraksi kulit pisang ambon kuning dilakukan dengan merebus potongan kulit pisang dengan aquades. Ekstrak kulit pisang ambon kuning diidentifikasi dengan *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) dan ditentukan kadar total fenol dengan Spektroskopi UV-Vis.

**Tahap ketiga** adalah sintesis dan karakterisasi nZVI dengan mereaksikan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning. Karakterisasi Larutan koloid yang terbentuk diamati dengan metode Spektroskopi UV-Vis dan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Kemudian larutan di *spray drying*. Karakterisasi dilakukan metode Spektroskopi UV-Vis, *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS), *X-Ray Diffraction* (XRD) dan FTIR.

**Tahap keempat** adalah adsorpsi Cr(VI) dalam  $K_2Cr_2O_7$  menggunakan nZVI hasil sintesis dan penentuan jenis isotherm. Metode adsorpsi terhadap ion logam Cr(VI) menggunakan metode *batch*.

**Tahap kelima** adalah nZVI hasil sintesis diaplikasikan dalam penyerapan Cr(VI) di limbah cair industri pelapisan logam dan air sungai.

**Tahap keenam** adalah tinjauan aspek lingkungan, aspek sosial, dan aspek ekonomi sintesis nZVI yang ramah lingkungan dari ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning beserta aplikasinya.

## B. Bahan dan Tempat Penelitian

### B.1. Bahan

Bahan *scrap* besi diambil dari SMK Mikael Solo. Bahan kulit pisang Ambon Kuning (*Musa paradisiaca* var. *sapientum* (L) Kunt.) diambil dari industri rumah tangga pembuatan kripik pisang yang beralamat di Papahan RT 5 RW 22 Tasikmadu Karanganyar. Sampel *nano Zero Valent Iron* diperoleh dari sintesis antara ferro sulfat dari *scrap* besi dengan ekstrak kulit pisang. Sampel Cr(VI) standar dibuat dari  $K_2Cr_2O_7$  Emerck. Sampel air sungai diambil dari 2 titik di aliran Sungai Gerdu yang merupakan salah satu anak Sungai Bengawan Solo yang mengalir di Kecamatan Jaten. Limbah cair industri pelapisan logam diambil dari CV Gemilang Chrome yang berlokasi di Jl. Raya Solo-Sragen Km. 5. Peta lokasi pengambilan air sungai dan limbah cair industri pelapisan logam ditunjukkan pada gambar 4.



**Gambar 4. Peta Lokasi Pengambilan Sampel Air Sungai dan Limbah Cair**

keterangan:



: CV Gemilang Chrome



: Lokasi 1 (Air sungai sebelum saluran pembuangan limbah cair)



: Lokasi 1 (Air sungai setelah saluran pembuangan limbah cair)

## B.2. Tempat Analisis Sampel

Sintesis  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{nZVI}$ , dilakukan di Laboratorium Analisis dan Pengolahan Limbah Universitas Setia Budi Surakarta. Analisis kualitas air sungai dan limbah cair industri pelapisan logam, Analisis FTIR dan XRD dilakukan di Laboratorium Pusat Universitas Sebelas Maret Sub Laboratorium Kimia, Laboratorium Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret. Analisis spektroskopi UV-Vis, TEM, dan SEM-EDS dilakukan di LPPT UGM.

## C. Alat dan Bahan Kimia yang Digunakan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah : Fourier Transform Infra Red (FT-IR) Shimadzu type FT-IR-8201 PC, X-Ray Diffraction (XRD) Shimadzu type 600, Spektrofotometer UV-Vis, Scanning Electron Microscope-Electron Dispersive x-Ray Spectroscopy (SEM-EDS) merek Shimadzu type 600, Transmission Electron Microscopy (TEM) JEOL JEM 1400, ayakan ukuran 20 mesh, lumpang dan mortar, termometer, pengaduk magnetik, pH meter, furnace, neraca analitik, desikator. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah air, NaOH p.a. Emerck,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  p.a. Emerck,  $\text{HNO}_3$  p.a. Emerck, kertas saring Whatman 42,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Emerck.

## D. Prosedur Penelitian

### D.1. Sintesis, Karakterisasi dan Penetapan Kadar Ferro Sulfat

Sintesis dan pemurnian ferro sulfat dari *scrap* besi bengkel bubut dilakukan sesuai dengan metode yang dilakukan dalam Sunardi (2009). *Scrap* besi yang telah bersih kurang lebih sebanyak 25 g direaksikan dengan asam sulfat 25% sebanyak 100 mL dalam erlenmeyer. Larutan disaring kemudian dimasukkan dalam lemari es selama 24 jam. Kristal  $\text{FeSO}_4$  yang terbentuk disaring dengan pompa vakum kemudian dicuci dengan alkohol. Kristal yang terbentuk dikeringkan dalam desikator. Karakterisasi kristal dilakukan dengan Spektroskopi UV-Vis, SEM dan EDS.

Penentuan kadar kristal yang dihasilkan dilakukan dengan Spektroskopi Uv-Vis. Kristal yang dihasilkan ditimbang  $\pm 0,3$  g dilarutkan di labu takar 500 mL dengan menggunakan akuades sampai tanda batas. Larutan sebanyak 10 mL

dimasukkan ke labu takar 250 mL kemudian menambahkan aquades hingga tanda batas. Larutan sebanyak 10 mL dimasukkan ke labu takar 100 mL kemudian ditambah 1 mL hidroksilamin, 10 mL buffer asetat pH 4 dan 2 mL fenantrolin. Larutan dibaca absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum, 470 nm.

#### **D.2. Pembuatan Ekstrak Kulit Pisang (EKP), Uji Kualitatif dan Kadar Fenol Total**

Pembuatan EKP sebagai sumber polifenol menggunakan metode yang dilakukan Kokila *et al.*, (2015) dan Bankar *et al.* (2010). Kulit pisang ambon kuning sebanyak 100 g dipotong kecil-kecil dengan ukuran  $\pm 0,5$  cm dan direbus dalam *aquades* selama 90 menit dengan suhu  $\pm 80^{\circ}\text{C}$ . Perbandingan massa kulit pisang dengan massa air adalah 1:3. Filtrat disaring dengan kain saring, kemudian dengan kertas whatman no. 1 pada filtrasi vakum. Uji kualitatif untuk fenol dilakukan dengan melihat adanya gugus OH menggunakan FTIR pada 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$ .

Penetapan kadar fenol total dilakukan dengan Metode Folin Ciocalteu menggunakan standar asam galat. Filtrat kulit pisang diambil sebanyak 1 mL diencerkan kedalam 25 mL labu ukur. Larutan ekstrak yang diperoleh dipipet sebanyak 300  $\mu\text{l}$  dan ditambah 1,5 mL reagen Folin Ciocalteu (1:10) dan digojog. Larutan didiamkan selama 3 menit, ditambah 1,2 mL larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  7,5% dan didiamkan lagi pada range waktu optimum dari menit ke 85 sampai menit ke 90 pada suhu kamar. Aquades digunakan sebagai blanko. Absorbansi larutan ekstrak diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang absorbansi maksimum 785 nm. Pengukuran dilakukan dengan 2 kali pengulangan (Machado *et al.*, 2013).

#### **D.3. Sintesis dan karakterisasi nZVI**

Sintesis nZVI menggunakan variasi metode yang dilakukan Hoag *et al* (2011), Bankar *et al.* (2010), dan Ashouri *et al.* (2014). Sintesis nZVI dilakukan dengan menggunakan  $\text{FeSO}_4$  dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang. Untuk sintesis nZVI, larutan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  yang digunakan adalah 5 ml 0,001 M ditambahkan pada 5 ml EKP. Reaksi dilakukan dengan pengadukan konstan dan

pada temperatur kamar selama 5 menit. Terbentuknya larutan berwarna hitam mengindikasikan terbentuknya nZVI (Ravikumar *et al.*, 2016; Wei *et al.*, 2016; Harshiny *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2014; Machado *et al.*, 2013; Noruzi & Mousivand, 2015; Shahwan *et al.*, 2011; Kumar *et al.*, 2015; Fazlzadeh *et al.*, 2016; Anu & Vijay, 2016; Thenmozhi *et al.*, 2014; Ashouri *et al.*, 2014; Pattanayak & Nayak, 2013). Karakterisasi koloid nZVI dilakukan dengan Spektroskopi UV-Vis untuk mengetahui *surface plasmon resonance* (SPR) dan TEM. Koloid nZVI yang terbentuk dikeringkan dengan *spray drying*. Kristal yang terbentuk dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM-EDS.

#### **D.4. Adsorpsi Cr(VI) dengan nZVI**

##### **a. Pembuatan Kurva Standar Cr(VI)**

Dalam setiap labu takar 100 ml ditambahkan 1 ml, 2 ml, 4 ml dan 8 ml larutan standar Cr(VI) 10 ppm. Larutan diasamkan sampai pH 2, ditambah 2,0 ml larutan 1,5-Difenil karbazid. Larutan ditambah dengan akuades sampai tandai batas. Larutan diukur absorbansi pada panjang gelombang 540 nm.

##### **b. Pengaruh pH**

Dalam setiap eksperimen, 100 mL larutan Cr(VI) 5 ppm ditambahkan 0,1 g nZVI dan variasi pH (3, 7 dan 11)  $\pm$  0,1. Campuran diaduk dengan kecepatan pengadukan 150 rpm pada temperatur kamar dan variasi waktu (3, 5, 10, 15, 20 dan 30) menit. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi Cr(VI) dalam filtrat dianalisis dengan menggunakan 1,5 diphenilkarbazid dan diukur dengan spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 540 nm (Nagaraj *et al.*, 2009); (APHA, 1998). Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari konsentrasi Cr(VI) awal dikurang konsentrasi Cr(VI) setelah diadsorpsi dalam filtrat. Kinerja nZVI diketahui dengan membuat kurva hubungan antara persentase Cr(VI) yang teradsorpsi dan waktu kontak.

##### **c. Pengaruh konsentrasi Cr(VI)**

Dalam setiap eksperimen, 100 mL larutan Cr(VI) 5, 10 dan 15 ppm ditambahkan 0,1 g nZVI dan variasi pH 7  $\pm$  0,1. Campuran diaduk dengan



kecepatan pengadukan 150 rpm pada temperatur kamar dan variasi waktu (3, 5, 10, 15, 20 dan 30) menit. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi Cr(VI) dalam filtrat dianalisis dengan menggunakan 1,5 diphenilkarbazid dan diukur dengan spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 540 nm (APHA, 1998). Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari konsentrasi Cr(VI) awal dikurang konsentrasi Cr(VI) setelah diadsorpsi dalam filtrat. Kinerja nZVI diketahui dengan membuat kurva hubungan antara persentase Cr(VI) yang teradsorpsi dan waktu kontak.

#### **d. Pengaruh konsentrasi nZVI**

Dalam setiap eksperimen, 100 mL larutan Cr(VI) 5 ppm ditambahkan 0,01; 0,05; 0,1 dan 0,15 g nZVI dan variasi pH  $7 \pm 0,1$ . Campuran diaduk dengan kecepatan pengadukan 150 rpm pada temperatur kamar dan variasi waktu (3, 5, 10, 15, 20 dan 30) menit. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi Cr(VI) dalam filtrat dianalisis dengan menggunakan 1,5 diphenilkarbazid dan diukur dengan spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 540 nm (APHA, 1998). Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari konsentrasi Cr(VI) awal dikurang konsentrasi Cr(VI) setelah diadsorpsi dalam filtrat. Kinerja nZVI diketahui dengan membuat kurva hubungan antara persentase Cr(VI) yang teradsorpsi dan waktu kontak.

#### **d. Pengaruh waktu kontak**

Dalam setiap eksperimen, 100 mL larutan Cr(VI) 5, 10 dan 15 ppm ditambahkan 0,1 g nZVI dan variasi pH  $7 \pm 0,1$ . Campuran diaduk dengan kecepatan pengadukan 150 rpm pada temperatur kamar dan variasi waktu (3, 5, 10, 15, 20 dan 30) menit. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi Cr(VI) dalam filtrat dianalisis dengan menggunakan 1,5 diphenilkarbazid dan diukur dengan spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 540 nm (APHA, 1998). Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari konsentrasi Cr(VI) awal dikurang konsentrasi Cr(VI) setelah diadsorpsi dalam filtrat. Kinerja nZVI diketahui dengan membuat kurva hubungan antara persentase Cr(VI) yang teradsorpsi dan waktu kontak.

Persentase adsorpsi Cr(VI) dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\% \text{ Adsorpsi} = \frac{C_{awal} - C_{akhir}}{C_{akhir}} \times 100\% \quad (10)$$

#### e. Penentuan isoterm adsorpsi

Hasil optimum uji kinerja nZVI yang telah diperoleh kemudian dilakukan adsorpsi dengan variasi konsentrasi adsorbat untuk mengetahui jenis isoterm adsorpsinya. Sebanyak 5 gelas beker 250 mL, masing-masing berisi 0,1 g nZVI pada kondisi optimum, lalu ditambahkan masing dengan larutan Cr(VI) dengan konsentrasi (5, 10, 15, 20, 25) ppm 100 mL sebagai konsentrasi awal ( $C_0$ ), kemudian diaduk pada waktu optimum. Hasil adsorpsi disaring, kemudian filtrat diukur kandungan Cr(VI) dengan spektrofotometer UV-Vis ( $C_a$ ).

Kapasitas adsorpsi ( $q_e$ , mg/g) yang dihitung dengan persamaan (11):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (11)$$

dimana  $V$ (L) merupakan volume larutan Cr(VI),  $m$  (mg) untuk massa nZVI yang digunakan.

Isoterm Freundlich dan Langmuir digunakan untuk menjelaskan keseimbangan antara adsorbat dan adsorben dengan menggunakan persamaan (12) dan (13).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (13)$$

Dimana,  $q_e$ , adalah massa adsorbat teradsorpsi oleh adsorben (mg/g);  $K_f$ , adalah faktor kapasitas Freundlich (ditentukan oleh  $q_e$ );  $C_e$ , adalah kesetimbangan konsentrasi adsorbat dalam fase cair setelah adsorpsi (mg/L);  $n$ , adalah parameter intensitas Freundlich;  $q_{max}$ , adalah jumlah maksimum adsorbat yang dapat terserap (mg/kg);  $b$ , adalah konstan isoterm Langmuir. Kemudian dibuat grafik  $\log q_e$  terhadap  $\log C_e$  untuk isoterm Freundlich dan  $C_e/q_e$  terhadap  $C_e$  untuk isoterm Langmuir.

**f. Adsorpsi ion Cr(VI) limbah cair industri pelapisan logam**

Sebanyak 0,1 g nZVI dimasukkan ke dalam gelas kimia yang masing berisi 25 ml limbah cair industri pelapisan logam. Campuran diaduk dan waktu 30, 60, 90 dan 120 menit, kemudian disaring untuk memisahkan nZVI. Filtrat ditentukan kadar Cr(VI) dengan metode Spektrofotometri UV-Vis. Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari konsentrasi Cr(VI) awal dikurang konsentrasi Cr(VI) setelah diadsorpsi dalam filtrat.

**g. Adsorpsi ion Cr(VI) air sungai menggunakan nZVI**

Sebanyak 0,1 g nZVI dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi 25 ml air sungai. Campuran diaduk dan waktu 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 dan 30 menit, kemudian disaring untuk memisahkan nZVI. Filtrat ditentukan kadar Cr(VI) dengan metode Spektrofotometri UV-Vis. Mengulangi percobaan pada pH  $3 \pm 0,1$  dengan menambahkan 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari konsentrasi Cr(VI) awal dikurang konsentrasi Cr(VI) setelah diadsorpsi dalam filtrat.

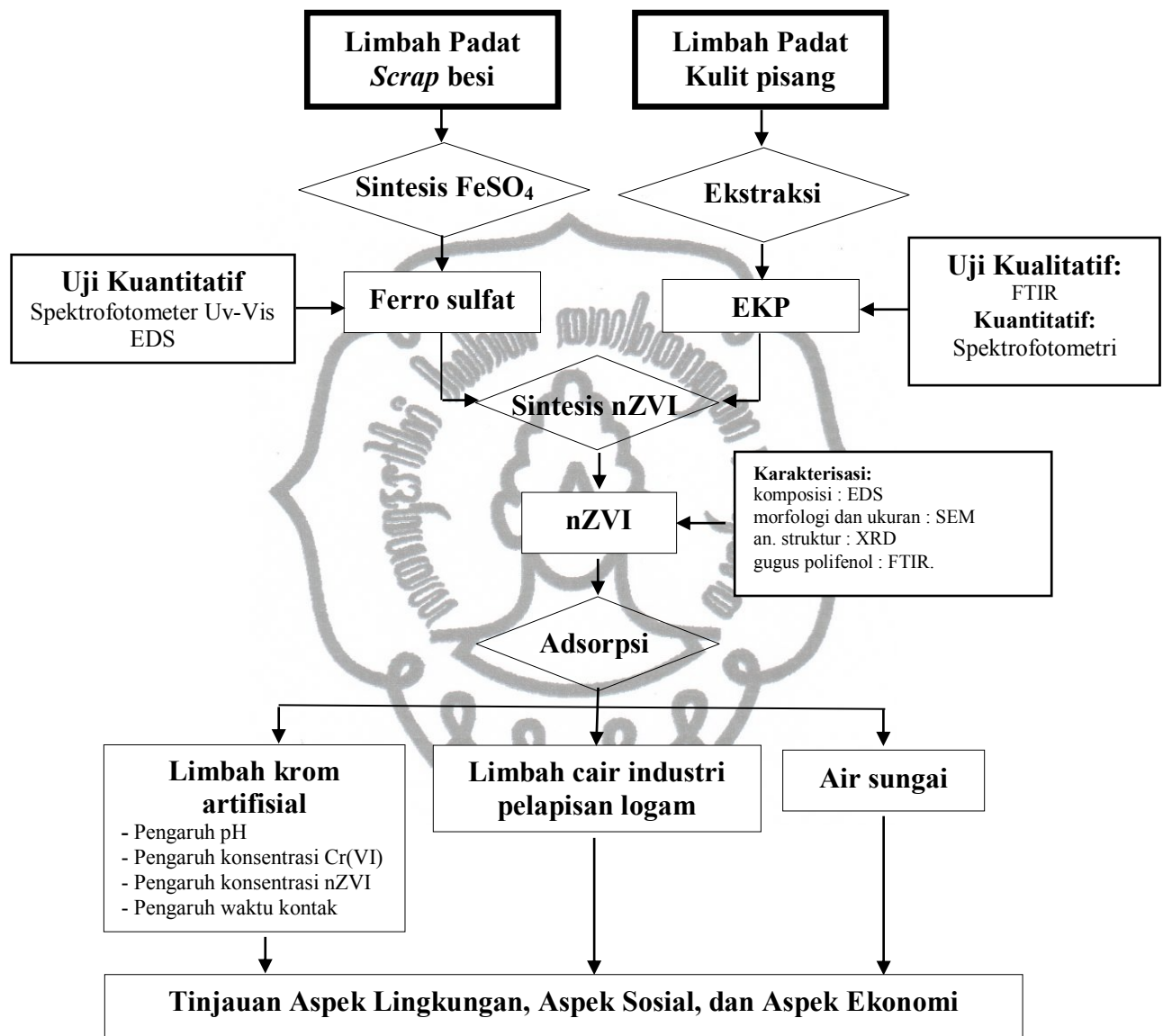
**D.5. Aspek Lingkungan, Aspek Sosial, dan Aspek Sosial**

Tinjauan aspek lingkungan, aspek sosial, dan aspek ekonomi sintesis nZVI yang ramah lingkungan dari ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning beserta aplikasinya dilakukan melalui kajian pustaka dengan penelitian dan informasi terkait.



#### D.6. Skema Metode Penelitian

Skema metode penelitian yang dilakukan dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Skema Metode Penelitian