

## BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

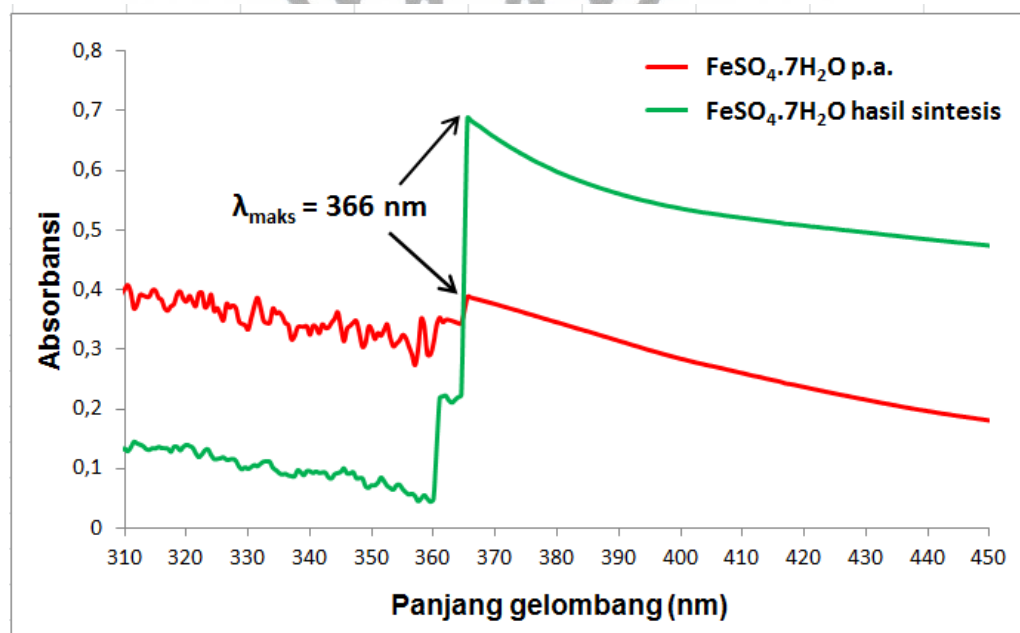
### A. Sintesis dan Karakterisasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Reaksi antara *scrap* besi dari bengkel bubut dengan asam sulfat 25% menghasilkan kristal yang berwarna biru kehijauan sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 6.



**Gambar 6. Kristal Biru Kehijauan Ferro Sulfat dari *Scrap* Besi**

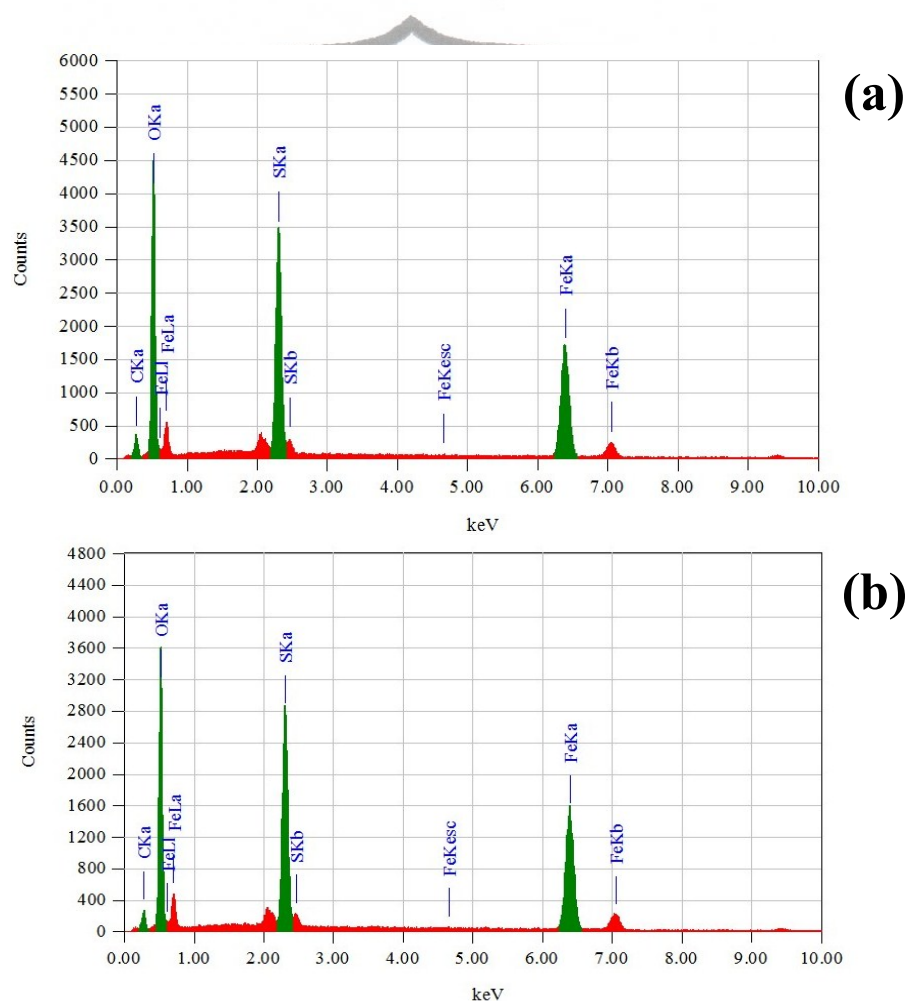
Analisis spektroskopi UV-Vis menghasilkan puncak pada panjang gelombang maksimum 366 nm, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7. Data penentuan panjang gelombang maksimum selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 1.



**Gambar 7. Panjang Gelombang Maks Kristal Hasil Sintesis dan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a**

Pada Gambar 7 tampak bahwa puncak yang dihasilkan senyawa hasil sintesis sama dengan puncak yang dihasilkan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a. Ini berarti kristal biru kehijauan yang dihasilkan dari reaksi *scrap* besi dengan asam sulfat adalah  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Hasil analisis EDS kristal hasil sintesis ditunjukkan Gambar 8a dan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a. ditunjukkan Gambar 8b.



**Gambar 8. Hasil Analisis EDS Kristal Hasil Sintesis (a) dan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a (b)**

keterangan:

Hijau :  $\text{FeSO}_4$  hasil sintesis dan  $\text{FeSO}_4$  p.a

Merah : Pembanding

Gambar 8a dan 8b memperlihatkan bahwa kedua senyawa mempunyai puncak-puncak yang sama. Ini berarti bahwa kedua kristal mempunyai

kandungan unsur penyusun yang sama yaitu C, S, O dan Fe, dengan kandungan unsur penyusun kedua kristal sebagaimana ditunjukkan oleh Tabel 2.

**Tabel 2. Hasil Uji Kandungan Unsur Kristal Hasil Sintesis dan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a.**

Element	keV	Massa (%)	
		Sintesis	p.a.
<b>C K</b>	0,277	13,98	13,55
<b>O K</b>	0,525	52,65	50,79
<b>S K</b>	2,307	11,29	11,39
<b>Fe K</b>	6,398	22,08	24,27
<b>Total</b>		100,00	100,00

Pada Tabel 2 terlihat bahwa kadar Fe dalam kristal 22,08%, sedangkan kadar Fe dalam senyawa  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a 24,27%. Hal ini menunjukkan bahwa kemurnian Fe dalam kristal hasil sintesis adalah 90,98%. Jika dibandingkan dengan syarat mutu ferro sulfat SNI 06-4888-1998 (kandungan minimal Fe 19 %) maka ferro sulfat hasil sintesis telah memenuhi syarat mutu. Hal ini sesuai dengan Valentovic (2007) yang menyatakan bahwa ferro sulfat heptahidrat mengandung unsur besi minimal 20%.

Hasil penentuan kadar  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kristal hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri Uv-Vis sebagaimana ditunjukkan Tabel 3. Data perhitungan kadar  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 3.

**Tabel 3. Penetapan Kadar  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Hasil Sintesis**

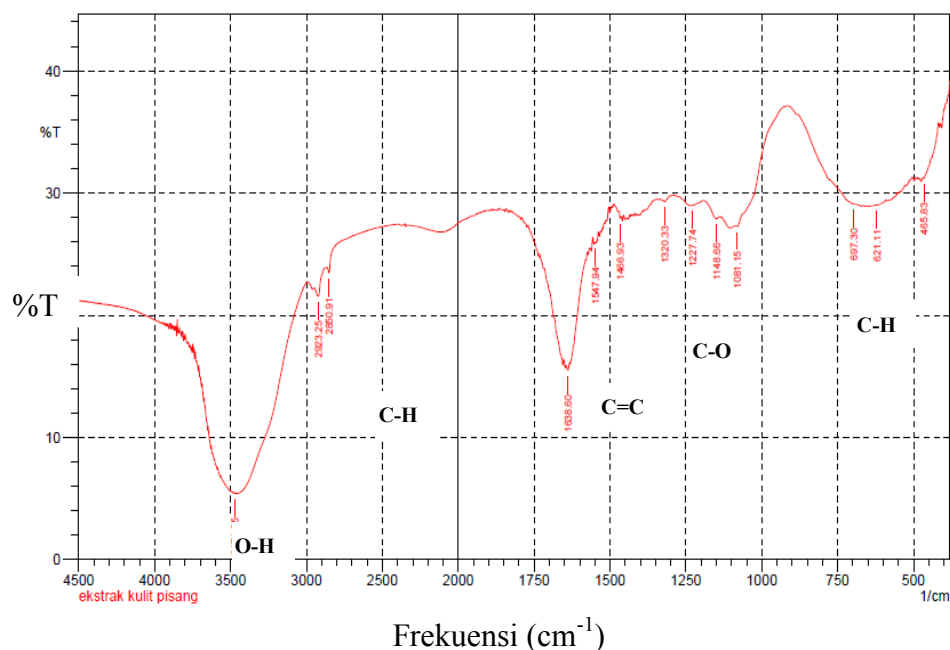
Penetapan kadar	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	Absorbansi	[Fe <sup>2+</sup> ] (ppm)	Berat Fe <sup>2+</sup> (mg)	Kadar Fe <sup>2+</sup> (% )	Berat FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (mg)	Kadar FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (%)
1	510	0,096	0,47	59,10	19,73	294,21	98,23
2		0,097	0,48	59,77	19,94	297,53	99,27
Rata-rata (X)					19,84		98,75
Standar deviasi (s)					0,15		0,74

Tabel 3 menunjukkan bahwa rata-rata kadar  $\text{Fe}^{2+}$  adalah  $19,84 \pm 0,15\%$  sedangkan rata-rata kadar  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  adalah  $98,75 \pm 0,74\%$ . Terdapat perbedaan kadar  $\text{Fe}^{2+}$  pada analisis EDS dan Spektrofotometer UV-Vis. Hal ini disebabkan pada EDS

yang dianalisis hanya pada permukaan saja. Jadi kadar  $\text{Fe}^{2+}$  hasil sintesis adalah  $19,84 \pm 0,15\%$  sedangkan kadar  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sintesis adalah  $98,75 \pm 0,74\%$ . Hal ini menunjukkan bahwa  $\text{FeSO}_4$  hasil sintesis dari scrap besi bengkel bubut memenuhi syarat mutu ferro sulfat SNI 06-4888-1998 (kandungan Fe minimal 19 %).

## B. Uji Kualitatif dan Kuantitatif Polifenol

Hasil uji FTIR sampel ekstrak kulit pisang ambon kuning ditunjukkan oleh Gambar 9 atau Tabel 4. Gambar 9 menunjukkan hasil uji FTIR sampel. Hasil FTIR sampel dan serapan FTIR menurut Skoog *et al.* (2016) ditunjukkan oleh Tabel 4. Adanya serapan pada daerah  $3471 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan gugus  $-\text{OH}$  (fenol),  $2923 \text{ cm}^{-1}$  dan  $697 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $\text{C-H}$  dari cincin aromatik,  $1638 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus fungsi  $\text{C}=\text{C}$  cincin aromatik,  $1081 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1148 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus fungsi  $\text{C-O}$  dari alkohol.



Gambar 9. Hasil Analisis FTIR EKP

**Tabel 4. Perbandingan Serapan FTIR Teori dengan EKP**

Gugus	Jenis Senyawa	Frekuensi (cm <sup>-1</sup> ) (Skoog <i>et al.</i> , 2016)	Hasil Uji
C-H	Alkana	2850-2970	-
		1340-1470	
C-H	Alkena	3010-3095	-
		675-995	
C-H	Alkuna	3300	-
C-H	Cincin Aromatik	3010-3100	2923
		690-900	697
O-H	Fenol, monomer alkohol	3590-3650	
	alkohol ikatan hidrogen, fenol	3200-3600	3471
	monomer asam karboksilat	3500-3650	
	ikatan hidrogen asam	2500-2700	
	karboksilat		
N-H	Amina, Amida	3300-3500	-
C=C	Alkena	1610-1680	-
C=C	Cincin Aromatik	1500-1600	1638
C≡C	Alkuna	2100-2260	-
C=N	Amina-Amida	1180-1360	-
C≡N	Nitril	2210-2280	-
C-O	Alkohol, Eter, Asam	1050-1300	1081
	karboksilat, Ester		1148
C=O	Aldehid, Keton, Asam	1690-1760	-
	Karboksilat, Ester		
NO <sub>2</sub>	Senyawa Nitro	1500-1570	-
		1300-1370	

Hasil penetapan kadar total polifenol EKP ditunjukkan oleh Tabel 5. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 4.

**Tabel 5. Kandungan Total Fenol EKP**

Penetapan kadar	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	Absorbansi	Konsentrasi total fenol (ppm)	Kadar polifenol total (ppm)
1	765	0,433	35,3478	883,69565
2		0,423	34,4783	861,95652
Rata-rata (X)				872,82609
Standar deviasi (s)				15,4

Tabel 5 menunjukkan bahwa rata-rata kandungan fenol total adalah  $872,83 \pm 15,4$  ppm/100 g kulit pisang. Jadi kadar polifenol total dalam EKP adalah  $872,83 \pm 15,4$  ppm.

Konsentrasi fenol total dalam ekstrak selanjutnya digunakan untuk perhitungan konsentrasi karbon organik ekuivalen dalam ekstrak, OC (GAE),

dalam mg C/l, dengan mempertimbangkan adanya atom karbon di setiap molekul asam galat, sesuai dengan persamaan berikut:

$$OC (GAE) = \left[ \frac{TPC}{M} \right] \times 7 \times 12$$

keterangan:

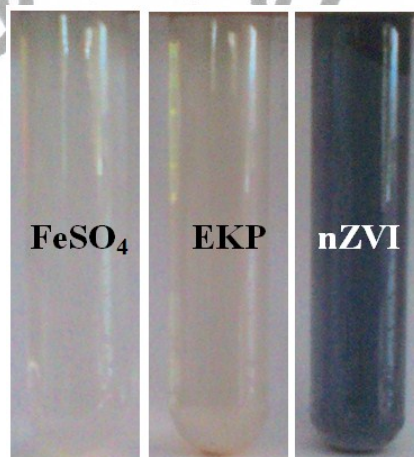
- TPC : *Total Phenolic Content* (konsentrasi polifenol total) (mg GAE / l)  
 M : berat molekul asam galat (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), sama dengan 170,12 g/mol  
 7 : jumlah atom karbon dalam masing-masing molekul asam galat  
 12 g/mol : Berat atom karbon

(Mystrioti *et al.*, 2016).

Berdasarkan hasil perhitungan maka kadar fenol total dalam ekstrak kulit pisang ambon kuning adalah 438,58 mg GAE/100 g kulit pisang.

### C. Sintesis dan Karakterisasi nZVI

Reaksi antara ekstrak kulit pisang ambon kuning dengan ferro sulfat hasil sintesis menghasilkan larutan yang berwarna hitam sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 10.



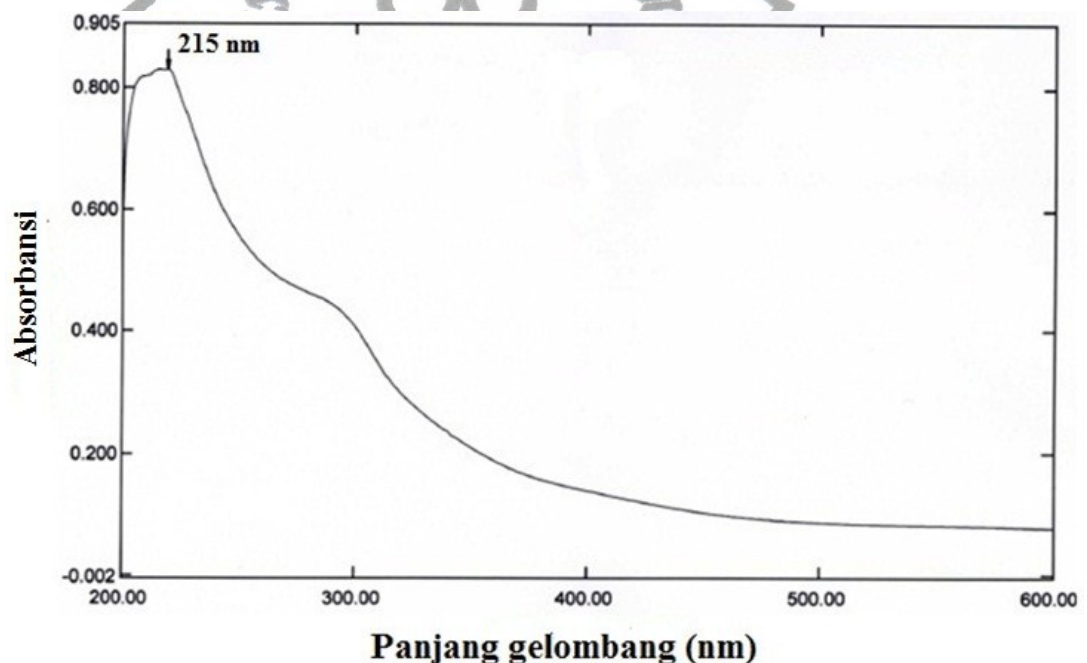
**Gambar 10. Larutan FeSO<sub>4</sub>, Ekstrak Kulit Pisang dan Larutan nZVI**

Ketika EKP direaksikan dengan larutan ferro sulfat, warna larutan berubah dengan cepat dari coklat menjadi hitam dan terbentuk endapan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 10. Peristiwa yang sama juga terjadi pada reaksi ekstrak kulit jeruk dengan FeCl<sub>3</sub> (Wei *et al.*, 2016), ekstrak teh hijau, cengkeh, tanaman



mint, delima dan anggur merah dengan  $\text{FeCl}_3$  (Mystrioti *et al.*, 2015) dan daun nimba dengan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Ravikumar *et al.*, 2016). Hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi antara ion  $\text{Fe}^{2+}$  dari ferro sulfat dengan polifenol dari EKP membentuk nZVI.

Terbentuknya nZVI dari ekstrak kulit pisang juga dapat dikonfirmasi dengan mengamati terbentuknya SPR (*Surface Plasmon Resonance*). SPR merupakan fenomena resonansi antara gelombang cahaya tampak dan elektron-elektron pada permukaan logam yang menghasilkan osilasi elektron-elektron di permukaan logam yang terkuantisasi (Hou and Cronin, 2013; Jain *et al.*, 2009). Gambar 11 menunjukkan spektra hasil analisis absorpsi puncak SPR pada serapan 215 nm.



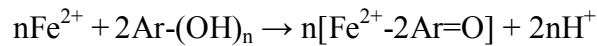
**Gambar 11. Spektra UV-Vis SPR nZVI Hasil Reaksi dari  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dengan EKP**

Hasil ini mirip dengan penelitian yang sudah terpublikasikan pada serapan 216 nm (Pattanayak & Nayak, 2013), 211 nm (Ravikumar *et al.*, 2016) dan 214 nm (Harshiny *et al.*, 2015).

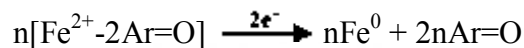
Menurut Nadagouda *et al.* (2010), pembentukan nZVI dengan polifenol melalui tahapan sebagai berikut: (1) pembentukan senyawa kompleks Fe, (2)

reduksi simultan ion  $\text{Fe}^{2+}$ , (3) pencegah oksidasi (*capping oxidized*). Jadi, mekanisme pembentukan nZVI dari ekstrak kulit pisang adalah sebagai berikut:

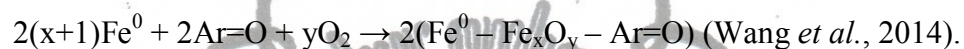
(1) Pembentukan senyawa kompleks



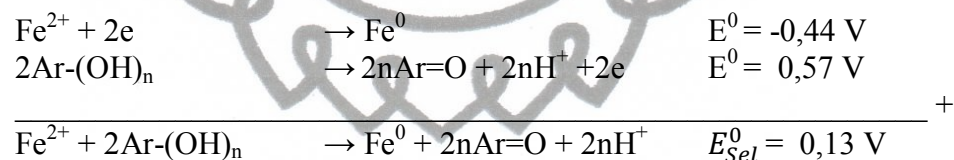
(2) Reduksi simultan  $\text{Fe}^{2+}$



(3) Pencegahan oksidasi



Tahap (1) dan (2) pada pembentukan nZVI, polifenol membentuk kompleks secara langsung dan kemudian mereduksi ion  $\text{Fe}^{2+}$  (valensi 2) menjadi  $\text{Fe}^0$  (valensi 0). Proses reaksi reduksi dan oksidasi tergantung pada potensial reduksi ( $E^0$ ) masing-masing reagen. Menurut Wang *et al.* (2017), polifenol mempunyai potensial reduksi 0,57 V cukup untuk mereduksi  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^0$  yang mempunyai potensial reduksi -0,44 V.



Suatu reaksi dapat dikatakan spontan apabila memenuhi persyaratan termodinamika, yaitu energi bebas Gibbs-nya ( $\Delta G^0$ )  $< 0$ . Nilai  $\Delta G^0$  dapat ditentukan dari potensial standar sel dengan rumus:

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{Sel}}^0$$

keterangan:

$\Delta G^0$  : Energi bebas Gibbs

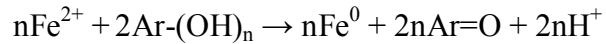
$n$  : jumlah elektron yang terlibat

$F$  : konstanta Faraday, 96500 C.mol<sup>-1</sup>

Jika suatu sel mempunyai harga  $E_{\text{Sel}}^0$  positif, maka harga  $\Delta G^0$  akan negatif dan reaksinya spontan. Dengan demikian reaksi antara EKP dan ion  $\text{Fe}^{2+}$  berlangsung secara spontan. Ini terlihat ketika larutan ferro sulfat dan EKP dicampurkan langsung terjadi reaksi pembentukan nZVI (larutan berwarna hitam) sebagaimana

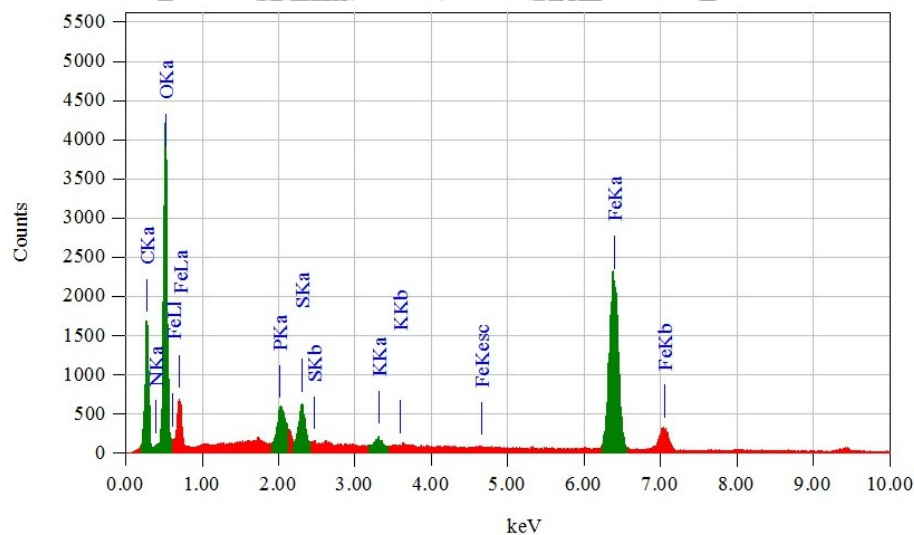


ditunjukkan oleh Gambar 10. Secara umum, mekanisme reaksi sintesis nZVI dengan polifenol adalah:



Ar adalah gugus fenil dan n adalah jumlah gugus OH yang mereduksi  $\text{Fe}^{2+}$  (Wang *et al.*, 2017; Mystrioti *et al.*, 2016).

Pada tahap (3), dalam bentuk larutan EKP terjadi *capping* dan penstabilan oleh polifenol sehingga  $\text{Fe}^0$  tidak teroksidasi. Adanya *capping* yang mengandung unsur Fe, C dan O juga ditunjukkan oleh hasil analisis SEM-EDS (Gambar 12 dan Tabel 6).



**Gambar 12. Spektrum EDS nZVI**

keterangan:

Hijau : nZVI

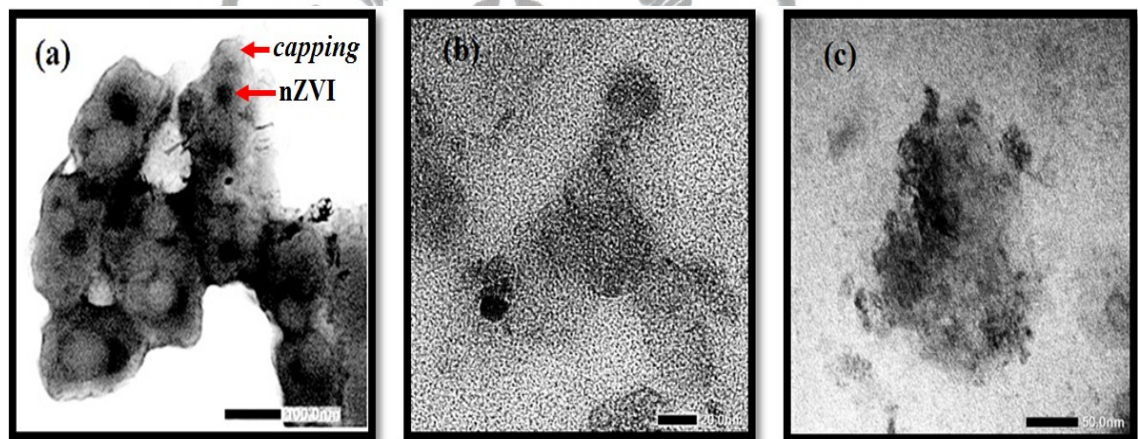
Merah : Pembanding

**Tabel 6. Hasil Uji Kandungan Unsur Kristal nZVI**

Element	keV	Mass %	Sigma
C K	0,277	25,32	0,12
N K	0,392	7,68	0,17
O K	0,525	45,36	0,26
P K	2,013	0,63	0,02
S K	2,307	1,20	0,02
K K	3,312	0,17	0,01
Fe K	6,398	19,64	0,13
<b>Total</b>		<b>100,00</b>	

Pada Gambar 12 tampak puncak intens yang menunjukkan keberadaan Fe, C dan O. Unsur-unsur yang terlibat pada pembentukan nZVI ditunjukkan pada Tabel 6, yaitu C (25,32%), N (7,68%), O (45,36%), P (0,63%), S(1,20%), K (0,17%) dan Fe (19,64%). Adanya unsur Fe, O dan C merupakan tanda yang menunjukkan nZVI telah berhasil disintesis dari EKP. Hasil ini mirip dengan penelitian yang telah dipublikasikan Wang *et al.* (2017), Soliemanzadeh & Fekri (2017); Noruzi & Mousivand (2015), dan Ravikumar *et al.* (2016).

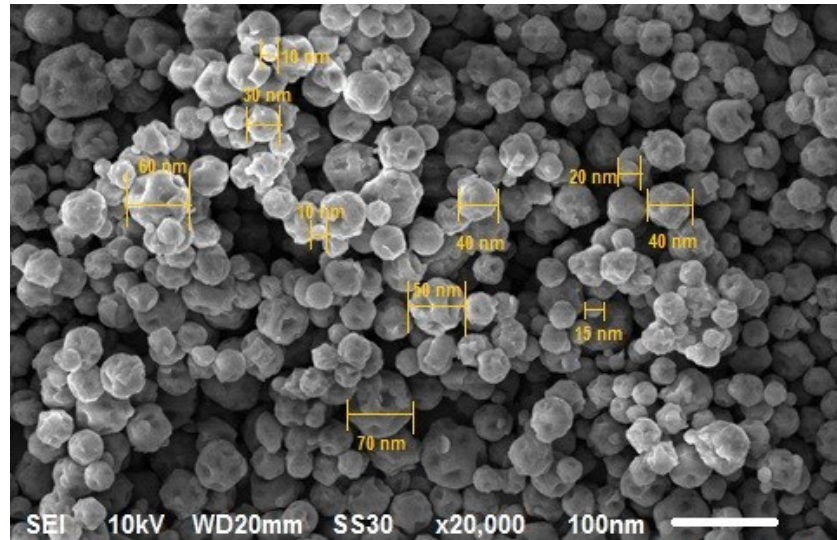
Hasil analisis TEM larutan nZVI hasil sintesis dari EKP dan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hasil sintesis ditunjukkan oleh Gambar 13.



**Gambar 13. Hasil Analisis TEM Sintesis nZVI dari EKP**

Gambar 13a menunjukkan adanya *capping* yaitu  $\text{Fe}^0$  terlindungi polifenol sehingga menjadi stabil. Pada Gambar 13b dan c terlihat bahwa sebagian partikel nZVI berbentuk bulat, tidak teraglomerasi dengan ukuran partikel antara 5-20 nm.

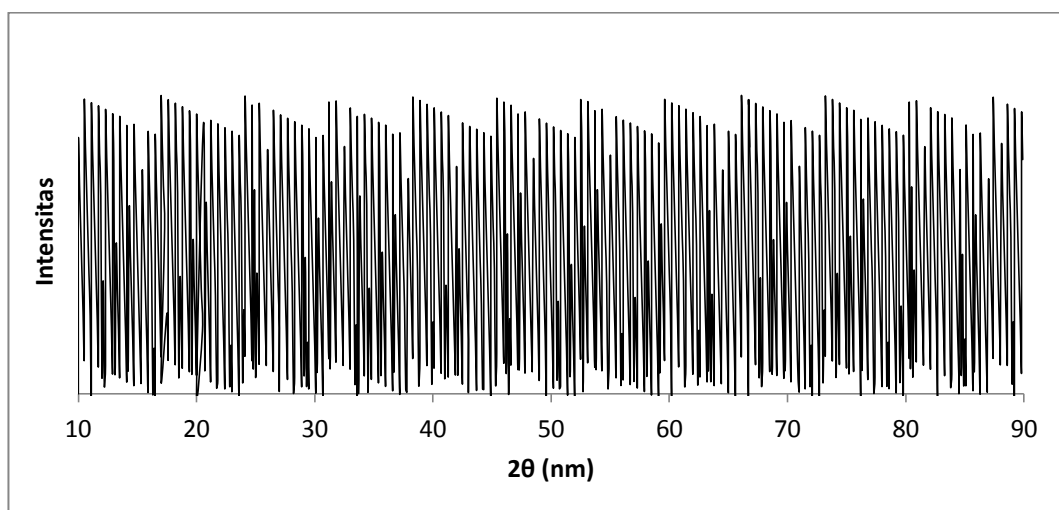
Hasil analisis SEM dalam bentuk padatan nZVI sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 14.



**Gambar 14. Hasil Analisis SEM nZVI**

Pada Gambar 14 tampak bahwa sebagian besar partikel nZVI berbentuk bulat dengan ukuran 10-70 nm. Hasil ini mirip dengan hasil penelitian yang dilakukan Machado *et al.* (2013), Poguberović *et al.* (2016) dan Wei *et al.* (2016). Ukuran partikel yang lebih kecil mempunyai permukaan yang lebih luas, lebih reaktif dan reaktivitas yang lebih tinggi.

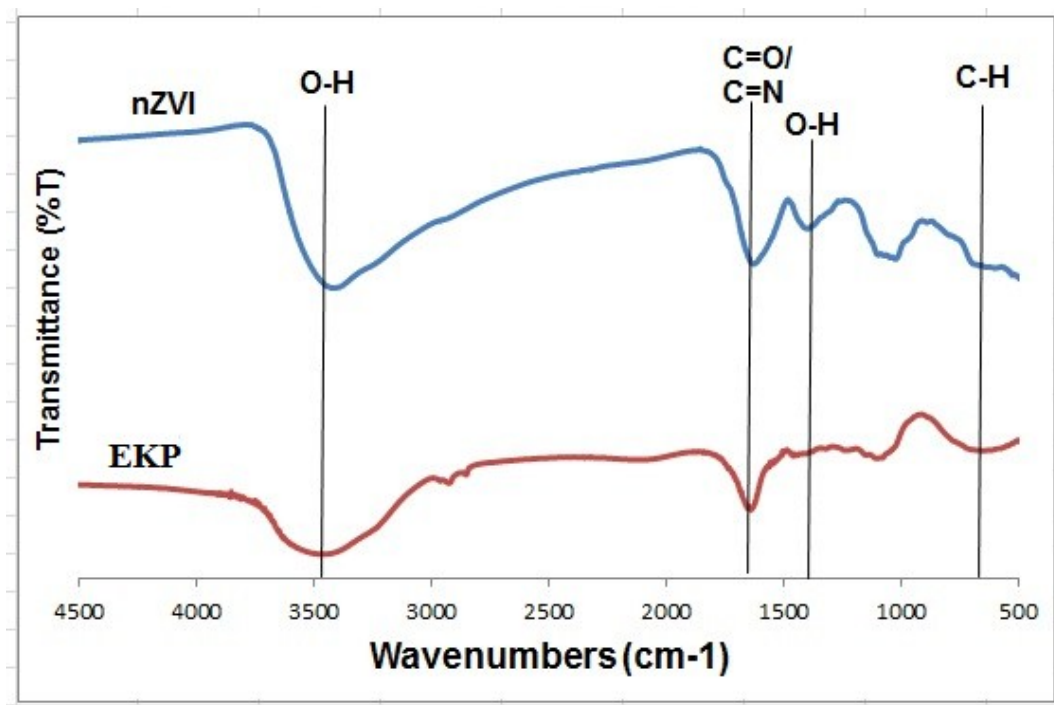
Hasil analisis XRD nZVI ditunjukkan pada Gambar 15.



**Gambar 15. Hasil Analisis XRD dari nZVI**

Gambar 15 menunjukkan bahwa sifat padatan nZVI hasil sintesis berupa material amorf. Ini ditunjukkan hasil analisis XRD nZVI yang tidak tampak adanya puncak difraksi. Bentuk serupa juga dilaporkan oleh Noruzi & Mousivand (2015) yang menggunakan ekstrak cemara kipas dan Shahwan *et al.* (2011) yang menggunakan ekstrak teh hijau dan ekstrak bekatul.

Reaksi antara  $\text{Fe}^{2+}$  dengan polifenol ditunjukkan pada Gambar 16.



**Gambar 16. Spektrum FTIR untuk (a) EKP dan (b) nZVI**

Gambar 16 menunjukkan reaksi antara  $\text{Fe}^{2+}$  dengan polifenol ditandai oleh adanya serapan IR oleh gugus OH (fenol) pada daerah  $3471 \text{ cm}^{-1}$ . Pada daerah tersebut tampak adanya pergeseran puncak-puncak  $3471 \text{ cm}^{-1}$  ke  $3388 \text{ cm}^{-1}$ . Pergeseran dari  $3471$  ke  $3388 \text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan keterlibatan gugus fungsional O-H. Pergeseran puncak dari  $1638$  ke  $1628 \text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan bahwa C=C senyawa aromatik terlibat dalam proses sintesis nanopartikel. Adanya pergeseran puncak dari  $1466$  ke  $1393 \text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan keterlibatan gugus karboksil dari EKP dalam sintesis nZVI. Puncak pada  $697 \text{ cm}^{-1}$  sesuai dengan C-H peregangan senyawa aromatik.

Kulit pisang terutama mengandung pektin, selulosa dan hemiselulosa serta polifenol (Padilla-camberos *et al.*, 2016; Sathya, 2014). Polimer-polimer ini,

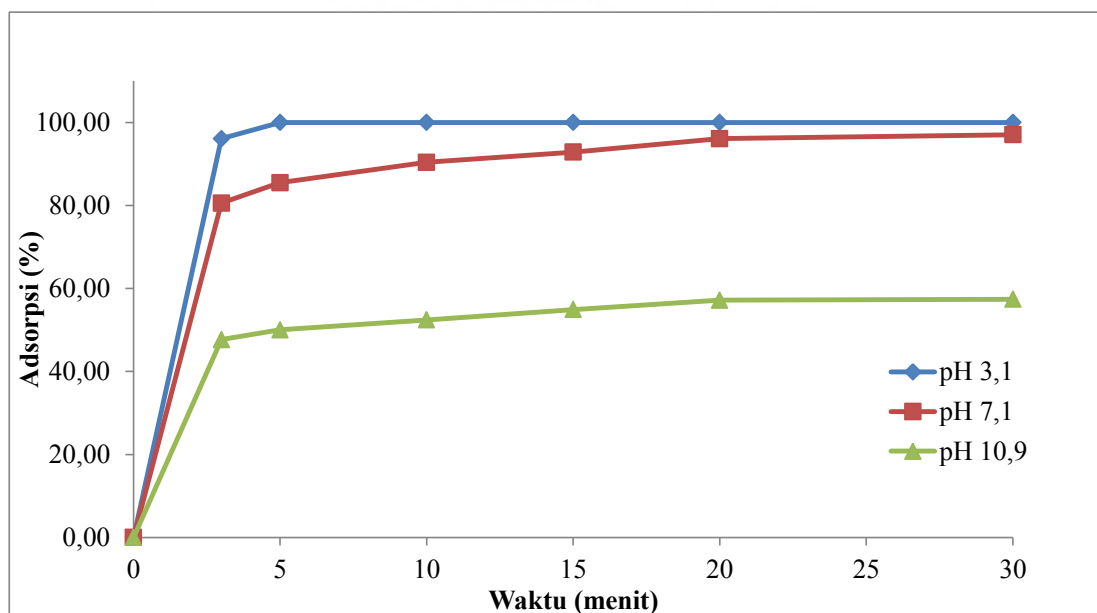
terutama polifenol mereduksi  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^0$  (Devatha *et al.*, 2016; Kokila *et al.*, 2015; Bankar *et al.*, 2010). Reaksi antara EKP dan larutan ferro sulfat berlangsung spontan menghasilkan suatu padatan yang berwarna hitam. Ekstrak kulit pisang mampu mereduksi  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^0$  tampak dari larutan yang berwarna coklat berubah menjadi hitam. Hasil karakterisasi nZVI menunjukkan senyawa tersebut mengandung unsur  $\text{Fe}^0$  yang sebagian besar berbentuk bulat dengan ukuran partikel 10-70 nm. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa reaksi antara EKP dan larutan ferro sulfat menghasilkan *nano Zero Valent Iron* (nZVI). Persentase berat Fe yang disintesis oleh EKP hanya 19,64%, namun penggunaan kulit pisang dapat memberi nilai tambah ke limbah yang tidak digunakan dan yang bisa menyebabkan pencemaran lingkungan.

#### D. Adsorpsi Krom

##### D.1. Adsorpsi Cr(VI) sebagai $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

###### a. Pengaruh pH

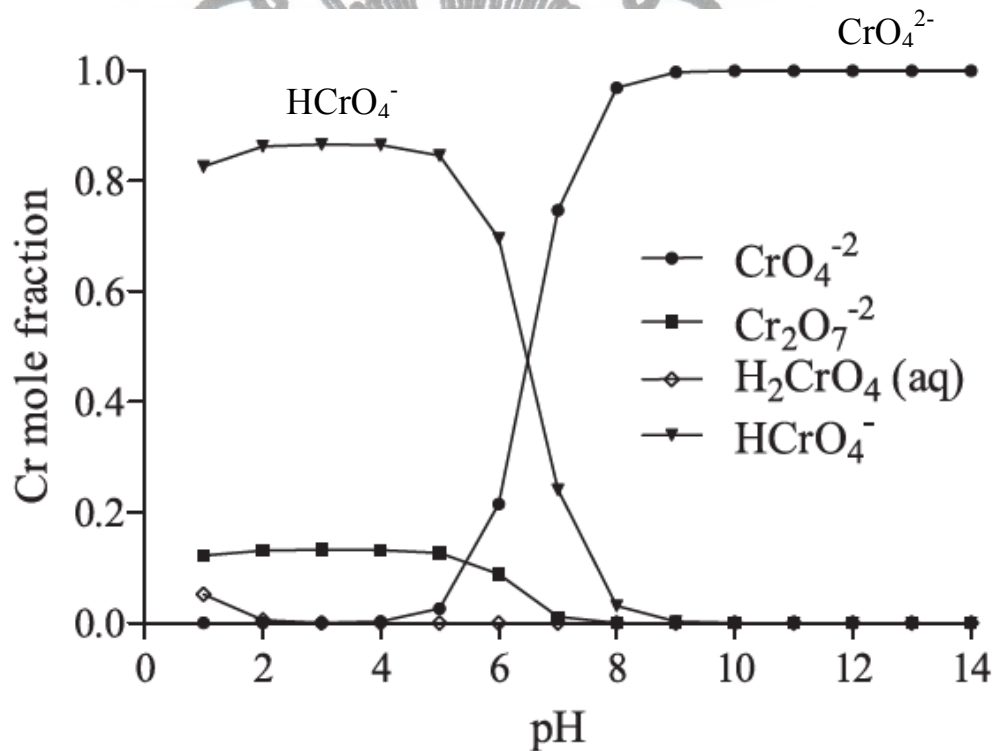
Pengaruh pH pada adsorpsi Cr(VI) dipelajari dari adanya perubahan pH larutan 3,1; 7,1 dan 10,9 dengan interval waktu yang berbeda. Hubungan antara pH awal larutan dan persentase adsorpsi Cr (VI) ditunjukkan pada Gambar 17. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 6.



Gambar 17. Pengaruh pH pada Adsorpsi Cr(VI) dengan nZVI

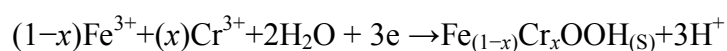
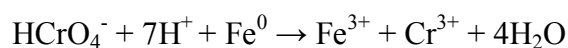


Pada Gambar 17 terlihat persentase adsorpsi Cr(VI) meningkat seiring dengan menurunnya pH. Persentase adsorpsi ion Cr(VI) mencapai maksimum dan relatif konstan pada waktu 5 menit pada pH 3,1 serta 20 menit pada pH 7,1 dan 10,9. Diantara berbagai kondisi pH tersebut, pH maksimum adsorpsi pada 3,1. Pada pH rendah (1-6), spesies Cr(VI) yang dominan adalah  $\text{HCrO}_4^-$  (Soliemanzadeh & Fekri, 2017) dan permukaan nZVI bermuatan positif (Rahmani *et al.*, 2011). Dengan peningkatan pH, terjadi pergeseran spesies  $\text{HCrO}_4^-$  ke spesies  $\text{CrO}_4^{2-}$  yang stabil pada pH > 6, sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 18.



**Gambar 18. Diagram Spesiasi Konsentrasi Cr(VI)**

Adsorpsi Cr(VI) oleh nZVI melibatkan reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dan oksidasi  $\text{Fe}^0$  menjadi  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Pada reaksi tersebut terjadi transfer elektron dari  $\text{Cr}^{6+}$  ke  $\text{Fe}^0$ .

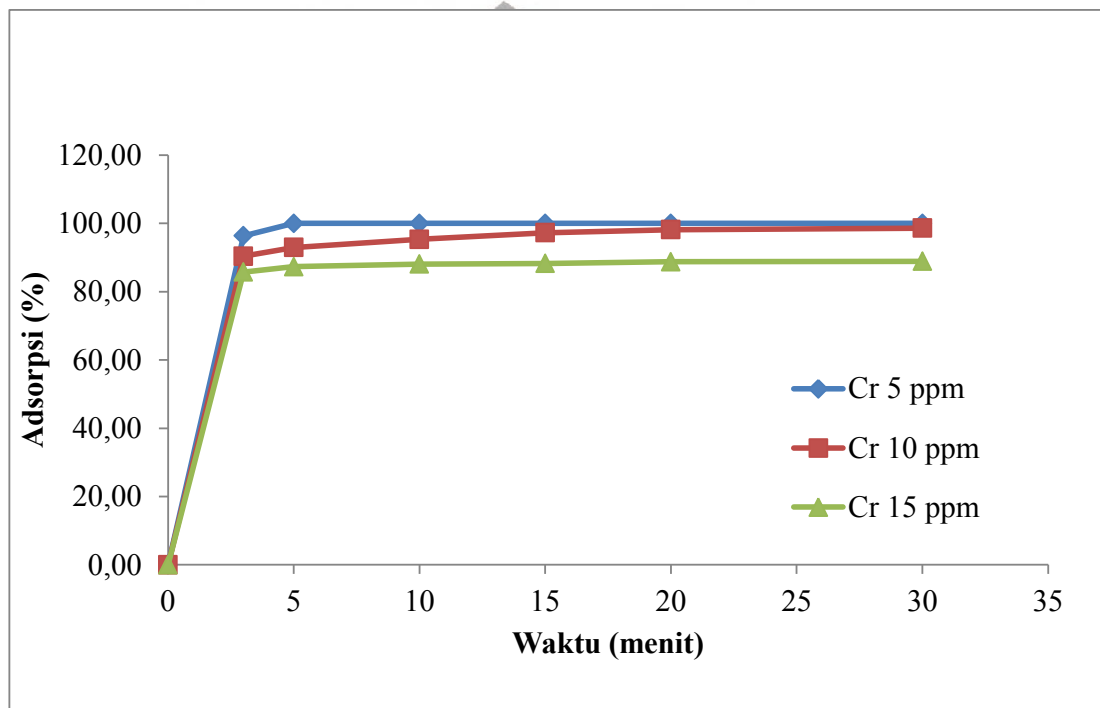




Selanjutnya, Cr(III) mengendap sebagai  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  atau  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})$ ,  $x < 1$  (Poguberović *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2015). Jadi semakin rendah pH semakin besar adsorpsi nZVI terhadap Cr(VI) .

#### b. Pengaruh konsentrasi Cr(VI)

Hubungan antara konsentrasi awal Cr(VI) dan efisiensi adsorpsi Cr(VI) ditunjukkan pada Gambar 19. Data selengkapnya disajikan pada Lampiran 7.



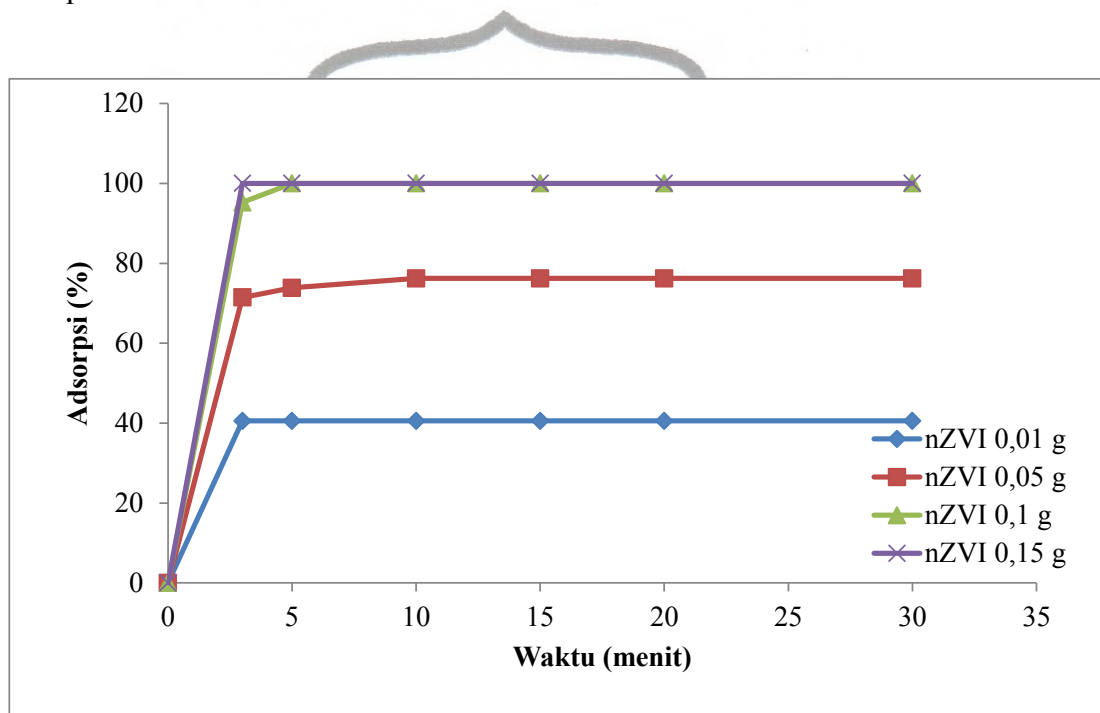
**Gambar 19. Pengaruh konsentrasi Cr(VI) terhadap adsorpsi Cr(VI)**

Gambar 19 menunjukkan bahwa efisiensi adsorpsi Cr(VI) menurun dengan meningkatnya konsentrasi awal Cr(VI) dari 5 sampai 15 ppm. Penurunan persentase adsorpsi Cr(VI) disebabkan nZVI memiliki keaktifan terbatas, yang akan menjadi jenuh pada konsentrasi tertentu (Wang *et al.*, 2014). Hasil ini mirip dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Fazlzadeh *et al.* (2016) yang menggunakan tiga ekstrak tanaman untuk adsorpsi Cr(VI) dan Gupta *et al.* (2010) yang menggunakan limbah produksi pupuk untuk adsorpsi Cr(VI). Persentase adsorpsi Cr(VI) menurun karena peningkatan konsentrasi kontaminan Cr(VI) serta menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dari nZVI hasil sintesis. Semakin

tinggi konsentrasi Cr(VI) maka semakin rendah persentase adsorpsinya karena nZVI mempunyai batas maksimal dalam mengadsorpsi Cr(VI).

### c. Pengaruh konsentrasi nZVI

Hasil analisis adsorpsi Cr(VI) dalam larutan  $K_2Cr_2O_7$  dengan nZVI variasi konsentrasi nZVI ditunjukkan oleh Gambar 20. Data selengkapnya disajikan pada Lampiran 8.

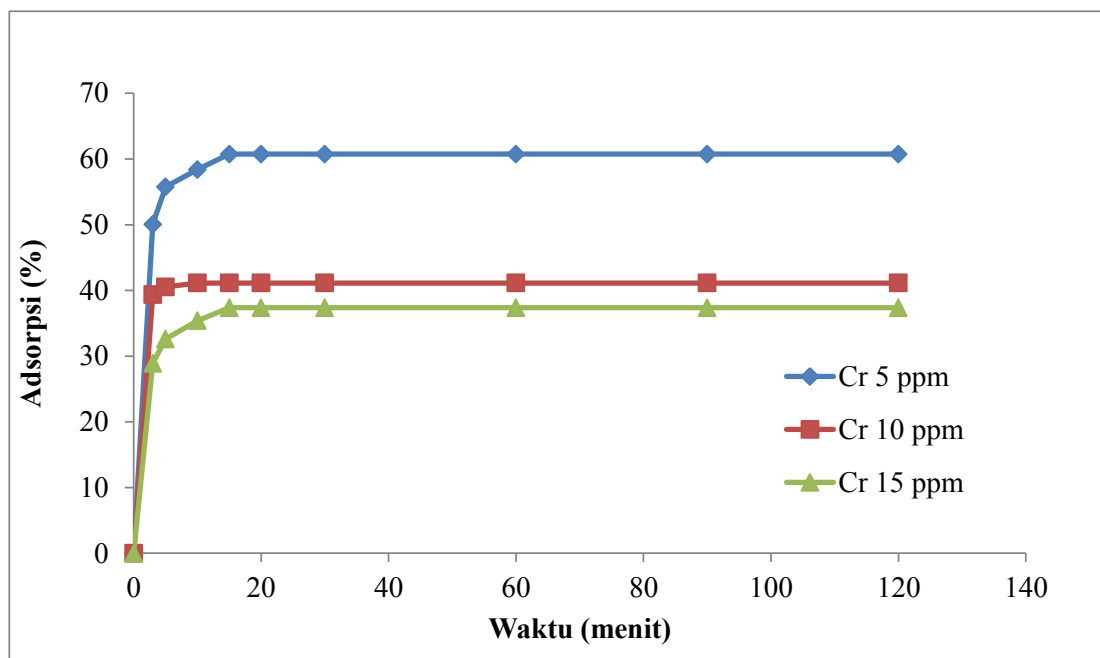


**Gambar 20. Pengaruh Konsentrasi nZVI pada Adsorpsi Cr(VI) dengan nZVI**

Persentase adsorpsi Cr(VI) meningkat dari 40,72% menjadi 99,99% seiring dengan meningkatnya konsentrasi nZVI dari 0,01 hingga 0,15 g/100 mL. Peningkatan persentase adsorpsi Cr(VI) ini disebabkan oleh peningkatan luas permukaan dan letak yang tersedia untuk adsorpsi (Khatoon *et al.*, 2013; Rahmani *et al.*, 2011). Jadi semakin tinggi konsentrasi nZVI, semakin besar persentase adsorpsinya terhadap Cr(VI).

#### d. Pengaruh waktu kontak

Hasil analisis adsorpsi Cr(VI) dari  $K_2Cr_2O_7$  dengan nZVI variasi waktu kontak ditunjukkan oleh Gambar 21. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 9.



**Gambar 21. Pengaruh Waktu Kontak pada Adsorpsi Cr(VI) dengan nZVI**

Persentase adsorpsi Cr(VI) meningkat dari 39,53% menjadi 41,31% seiring dengan meningkatnya waktu kontak 3-120 menit untuk konsentrasi awal Cr(VI) dari 10 mg/L. Persentase adsorpsi optimal pada waktu 10 menit. Hasil ini mirip dengan penelitian yang telah dilaporkan Khatoon *et al.* (2013) dan Rahmani *et al.* (2011). Semakin lama waktu kontak antara nZVI dengan Cr(VI) semakin banyak Cr(VI) yang teradsorpsi sampai batas waktu tertentu.

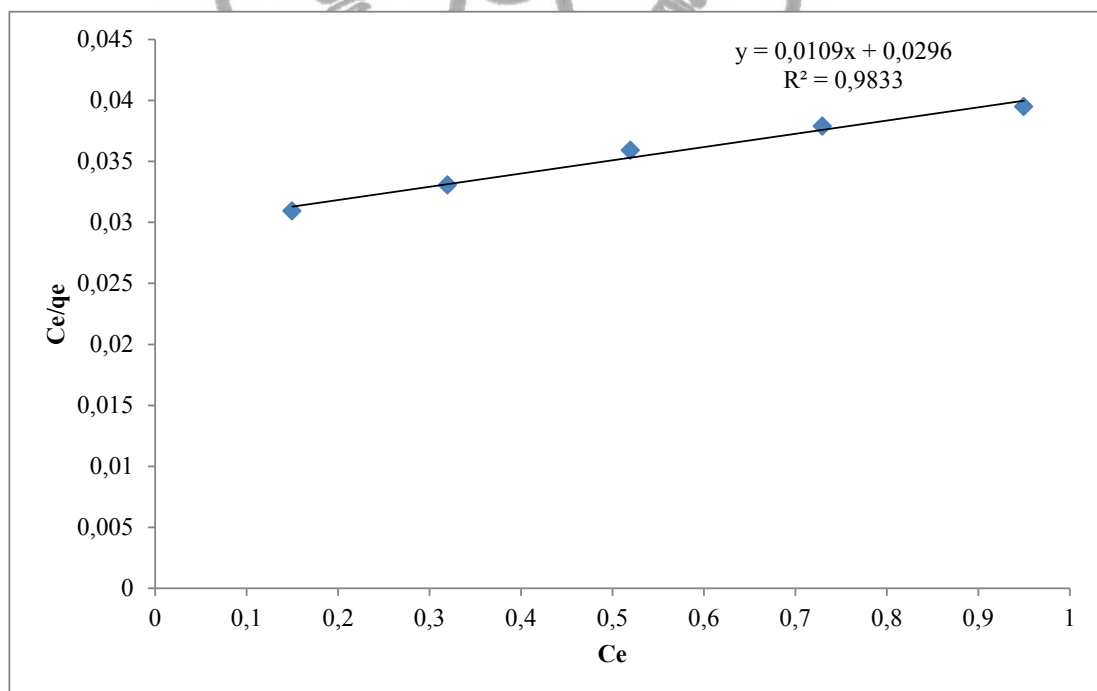
#### d. Penentuan Jenis Isoterm Adsorpsi

Penentuan jenis isoterm adsorpsi dilakukan dengan memasukkan data kesetimbangan ke persamaan 4 (isoterm Langmuir) dan persamaan 5 (isoterm Freundlich), yang hasilnya ditunjukkan oleh Tabel 7.

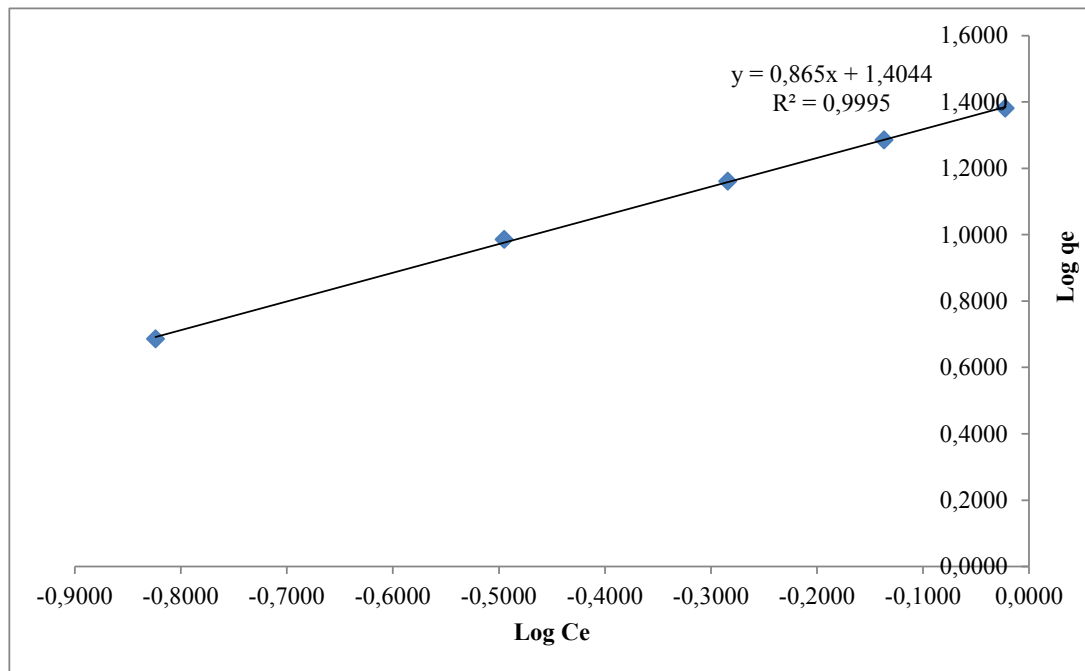
**Tabel 7. Hasil Penentuan Jenis Isoterm logam Cr(VI) oleh nZVI**

$C_{Cr(VI) \text{ awal}}$ (ppm)	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$	Log $q_e$	Log $C_e$
5	0,15	4,85	0,031	0,686	-0,824
10	0,32	9,68	0,033	0,986	-0,495
15	0,52	14,48	0,036	1,161	-0,284
20	0,73	19,27	0,038	1,285	-0,137
25	0,95	24,05	0,040	1,381	-0,022

Jika dibuat garis lurus menggunakan persamaan isoterm Langmuir, kurva  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  dan persamaan isoterm Freundlich, kurva log  $C_e$  vs log  $q_e$  maka akan diperoleh kurva sebagaimana ditunjukkan Gambar 22 dan 23.



**Gambar 22. Kurva Isoterm Langmuir Adsorpsi Cr(VI) dengan nZVI**

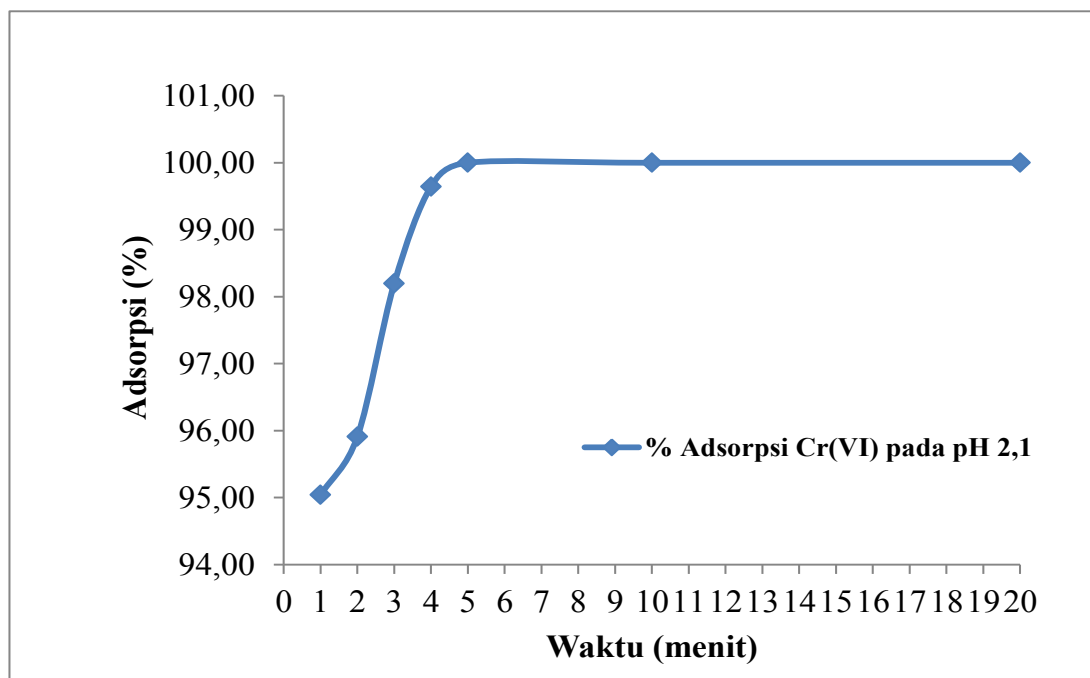


**Gambar 23. Kurva Isoterm Freundlich Adsorpsi Cr(VI) dengan nZVI**

Pada Gambar 22 dan 23 terlihat bahwa persamaan adsorpsi ion Cr(VI) oleh nZVI memenuhi persamaan isoterm Langmuir dengan  $R^2 = 0,9833$  dan persamaan isoterm Freundlich dengan  $R^2 = 0,9995$ . Hal ini menunjukkan bahwa persamaan Langmuir dan Freundlich dapat diterapkan pada proses adsorpsi Cr(VI) oleh nZVI (Rahmani *et al.*, 2011; Khatoon *et al.*, 2013). Harga-harga koefisien korelasi ( $R^2$ ) isoterm Freundlich ( $R^2 = 0,9995$ ) lebih sesuai dibandingkan dengan model Langmuir ( $R^2 = 0,9833$ ) untuk adsorpsi Cr(VI). Ini berarti model isoterm Freundlich lebih sesuai dibandingkan model isoterm Langmuir. Hasil ini mirip dengan penelitian Poguberović *et al.* (2016) tentang adsorpsi As(III) dan Cr(VI) menggunakan nZVI dari ekstrak daun oak, murbei dan cerry yang sesuai dengan model isoterm Freundlich. Dari persamaan garis lurus isoterm Langmuir,  $y = 0,0109 x + 0,0296$  dapat ditentukan kapasitas adsorpsi ( $q_{\max}$ ) nZVI terhadap Cr(VI) dari harga intersep  $1/q_{\max} = 0,0296$ , sehingga harga kapasitas adsorpsi,  $q_{\max}$  adalah 91,74 mg/g Cr(VI). Berdasarkan harga  $R^2$ , maka proses adsorpsi antara nZVI dengan Cr(VI) berlangsung secara *multilayer*.

## D.2. Adsorpsi Cr(VI) Limbah Cair Industri Pelapisan Logam

Hasil analisis adsorpsi limbah cair industri pelapisan logam menggunakan nZVI ditunjukkan oleh Gambar 24. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 11.



**Gambar 24. Adsorpsi Cr(VI) pada Limbah Cair Industri Pelapisan Logam dengan nZVI**

Kondisi awal pH limbah cair 2,1 dengan kadar Cr(VI) awal 1,039 ppm. Pada gambar 25 terlihat bahwa adsorpsi Cr(VI) berlangsung cepat dan dalam waktu 5 menit mampu mengadsorpsi 99,99% Cr(VI) yang terdapat pada limbah cair industri pelapisan logam. Hal ini menunjukkan bahwa pada pH rendah (2,1), spesies Cr(VI) yang dominan adalah  $\text{HCrO}_4^-$  dan permukaan nZVI bermuatan positif sehingga % adsorpsi Cr(VI) oleh nZVI meningkat.



### D.3. Adsorpsi Cr(VI) Air Sungai Gerdu

Hasil analisis Cr(VI) dalam air Sungai Gerdu ditunjukkan oleh Tabel 8.

**Tabel 8. Kandungan Cr(VI) pada Air Sungai Gerdu**

Titik Sampel	pH	Konsentrasi Cr(VI) awal (ppm)
1	7,3	0
2	7,1	0,083

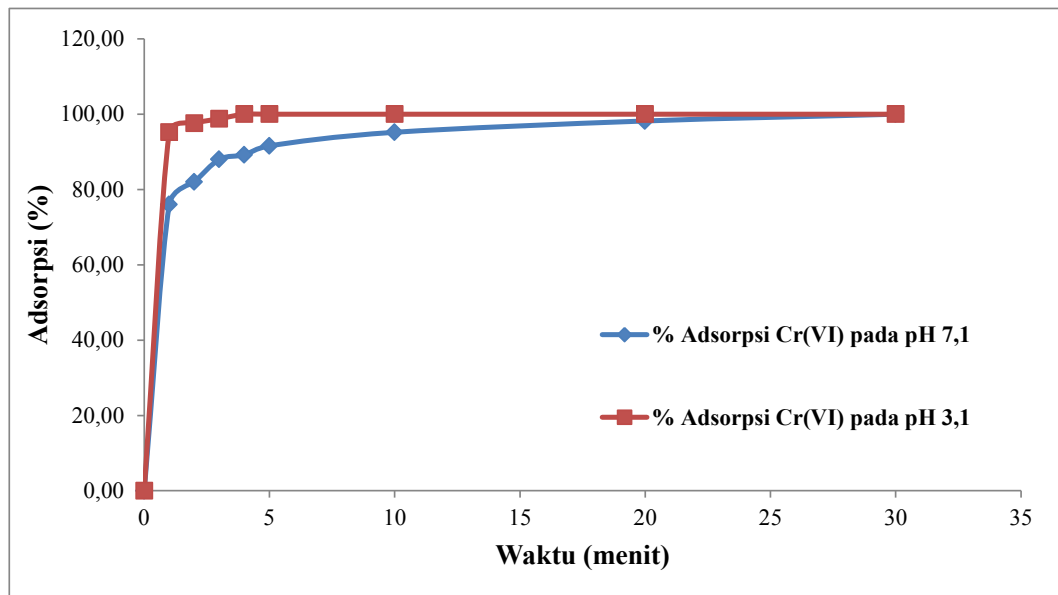
keterangan:

Titik Sampel 1 : Lokasi pengambilan sampel air sungai sebelum pembuangan limbah cair industri pelapisan logam.

Titik Sampel 2 : Lokasi pengambilan sampel setelah pembuangan limbah cair industri pelapisan logam

Pada Tabel 8 terlihat bahwa Titik sampel 1 (lokasi air sungai sebelum pembuangan limbah cair industri pelapisan logam) pH 7,3 dan tidak mengandung Cr(VI), sedangkan Titik sampel 2 (lokasi air sungai setelah pembuangan limbah cair industri pelapisan logam) pH 7,1 dan mengandung Cr(VI) 0,083 ppm. Menurut Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Lingkungan, batas maksimum logam Cr(VI) untuk air sungai 0,005 ppm. Ini berarti air sungai setelah pembuangan limbah industri pelapisan telah tercemar logam Cr(VI).

Air sungai dari Titik sampel 2 kemudian diolah secara *batch* menggunakan nZVI hasil sintesis pada pH 7,1 dan 3,1. Hasil adsorpsi Cr(VI) oleh nZVI ditunjukkan pada Gambar 25. Data selengkapnya disajikan pada Lampiran 13.



**Gambar 25. Adsorpsi Cr(VI) Air Sungai Gerdu dengan nZVI**

Pada Gambar 25 terlihat bahwa persentase adsorpsi Cr(VI) pada pH 3,1 lebih banyak daripada pH 7,1. Dalam waktu 1 menit dan pH 7,1 persentase adsorpsi Cr(VI) lebih rendah (76,01%) dibandingkan persentase adsorpsi pada pH 3,1 (95,02%). Gambar 25 menunjukkan bahwa persentase adsorpsi Cr(VI) berlangsung cepat dan dalam waktu 5 menit mampu mengadsorpsi 99,99% Cr(VI) yang terdapat pada air sungai tercemar Cr(VI).

Pada saat pH 3,1, larutan bersifat asam maka mendonorkan proton ( $H^+$ ) yang lebih banyak dari pada ion  $OH^-$ , sehingga permukaan nZVI bermuatan positif dan menarik anion. Anion ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) terikat secara elektrostatis dengan permukaan nZVI. Sebaliknya, pada pH 7,1 permukaan nZVI bermuatan negatif sehingga menarik kation tetapi menolak anion. Oleh karena itu pada pH 7,1, nZVI sulit untuk menarik ion  $Cr_2O_7^{2-}$ , sehingga terjadi penurunan kapasitas adsorpsi dari nZVI (Dehghani *et al.*, 2016).

Pada pH tinggi ( $> 7$ ) akan mengubah  $Cr_2O_7^{2-}$  menjadi Cr(III). Ion Cr(III) merupakan ion yang mudah mengendap sehingga sulit diadsorpsi oleh nZVI. Menurut Chen *et al.* (2015), Gupta *et al.* (2010) dan Shaolin Li *et al.* 2017 pada pH tinggi terjadi presipitasi ion Cr(III) menjadi  $Cr(OH)_3$  yang mengurangi kelarutan ion Cr(VI) pada larutan. Hal ini akan mengakibatkan berkurangnya jumlah ion Cr(VI) yang dapat diserap oleh permukaan sel. Selain itu, pada pH

tinggi konsentrasi  $\text{OH}^-$  larutan juga tinggi sehingga ion Cr lebih mudah mengikat  $\text{OH}^-$  daripada berikatan dengan adsorben. Sebaliknya pada kondisi asam spesies yang paling dominan adalah  $\text{HCrO}_4^-$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang memungkinkan penyerapan lebih tinggi akibat gaya elektrostatis antara bagian positif dari permukaan adsorben dan bagian negatif dari anion  $\text{HCrO}_4^-$ .

### E. Aspek Lingkungan, Sosial, dan Ekonomi

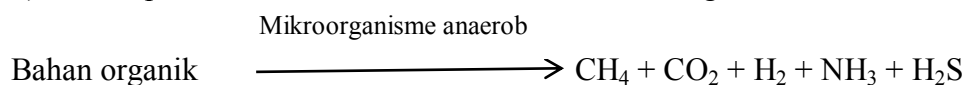
Senyawa *nano Zero Valent Iron* (nZVI) yang disintesis menggunakan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning telah diaplikasikan untuk mengadsorpsi Cr(VI) dalam limbah cair industri pelapisan logam dan air sungai yang tercemar. Pengujian dilakukan secara *batch*, nZVI efektif mengadsorpsi Cr(VI) dari limbah cair industri pelapisan logam dan air sungai.

Sintesis nZVI yang ramah lingkungan menggunakan bahan-bahan sisa kegiatan/aktivitas manusia (Lee *et al.*, 2014; Mittal *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014). Bahan tersebut diantaranya *scrap* besi dari bengkel bubut dan kulit pisang ambon kuning. Penggunaan *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang berkaitan dengan azas lingkungan yang ketiga (materi, energi, ruang, waktu, dan keanekaragaman, termasuk kategori sumberdaya alam). Asas ini mempunyai implikasi penting bagi masa depan kesejahteraan hidup manusia (Anastas & Crabtree, 2009; Boersema & Reijnders, 2009; Cunningham & Cunningham, 2010). Dalam mengelola dan memanfaatkan sumber daya alam, perlu adanya prinsip *Green chemistry*. Prinsip *Green chemistry* adalah suatu falsafah atau konsep yang mendorong desain dari sebuah produk atau proses yang mengurangi atau mengeliminir penggunaan dan produksi zat-zat (substansi) toksik dan atau berbahaya. *Green chemistry* berbeda dengan *environmental chemistry* (Kimia Lingkungan). *Green chemistry* lebih berfokus pada usaha untuk meminimalisir penghasilan zat-zat berbahaya dan memaksimalkan efisiensi dari penggunaan zat-zat (substansi) kimia. Sedangkan, *environmental chemistry* lebih menekankan pada fenomena lingkungan yang telah tercemar oleh substansi-substansi kimia (Utomo, 2010; Lancaster, 2016; Dua *et al.*, 2012).

### E.1. Aspek Lingkungan

Aspek lingkungan sintesis nZVI menggunakan ferro sulfat dari *scrap* besi dan ekstrak kulit pisang ambon kuning adalah penggunaan bahan-bahan sisa yang berpotensi menyebabkan pencemaran lingkungan sebagai bahan dasar. *Scrap* besi merupakan serpihan-serpihan kecil besi yang berasal dari bengkel bubut (Suharno dkk., 2012). Selama ini *scrap* besi yang berukuran kecil dibuang begitu saja di lingkungan (Sunardi dkk., 2015; Sunardi, 2009). Pembuangan *scrap* besi ke lingkungan bisa menyebabkan pencemaran lingkungan, khususnya pencemaran air (Rahayu dkk., 2017; Purwoto & Nugroho, 2013). Pemanfaatan *scrap* besi menjadi ferro sulfat sebagai prekursor sintesis nZVI (Shaolin Li *et al.*, 2017; Taha & Ibrahim, 2014) dapat mencegah pencemaran air yang disebabkan oleh besi.

Kulit pisang ambon kuning merupakan bahan sisa pada waktu mengkonsumsi buah pisang. Selama ini kulit pisang digunakan untuk pakan ternak atau dibuang begitu saja. Namun semakin banyak konsumsi buah pisang tersebut semakin banyak kulit pisang yang kurang dimanfaatkan oleh sebagian besar masyarakat sehingga terjadi peningkatan sampah di lingkungan. Hal ini berpotensi menyebabkan pencemaran lingkungan yaitu bau busuk dan kotoran yang ditimbulkan. Bau busuk tersebut disebabkan penguraian dalam kondisi tanpa oksigen (anaerobik), material organik akan menjadi gas amoniak ( $\text{NH}_3$ ), hidrogen sulfida ( $\text{H}_2\text{S}$ ), metana ( $\text{CH}_4$ ) dan senyawa lain yang lebih sederhana (Akbar, 2016). Proses pembentukan gas secara umum adalah sebagai berikut:

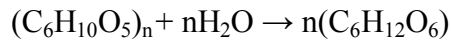


Penguraian kulit pisang yang merupakan materi organik melalui tiga tahapan:

#### 1. Tahap hidrolisis

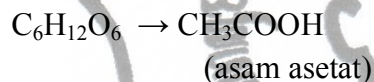
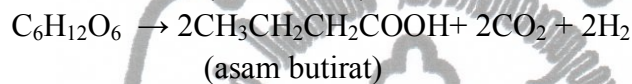
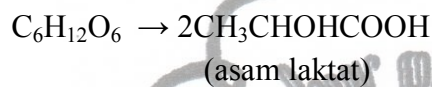
Tahap hidrolisis adalah penguraian bahan-bahan organik kompleks yang mudah larut atau senyawa rantai panjang seperti karbohidrat, lemak, dan protein menjadi senyawa yang lebih sederhana. Tahap ini juga didefinisikan perubahan polimer menjadi monomer. Senyawa monomer hasil penguraian diantaranya senyawa asam organik, glukosa, etanol,  $\text{CO}_2$ , dan hidrokarbon.

Senyawa tersebut dimanfaatkan oleh bakteri yang melakukan fermentasi sebagai sumber karbon dan energi. Reaksinya adalah:



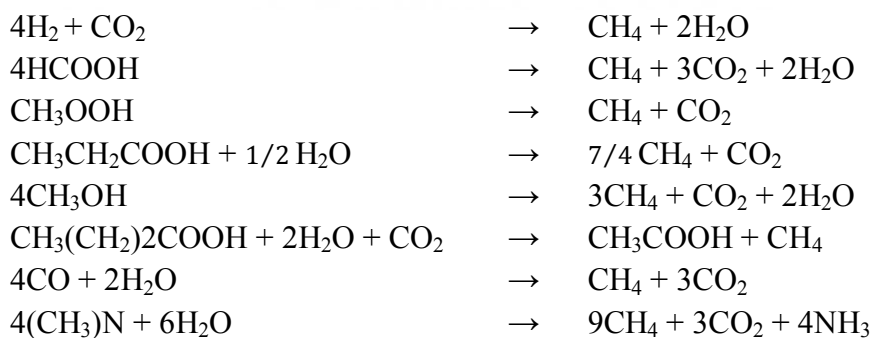
## 2. Tahap Pengasaman/Asidifikasi

Senyawa monomer yang terbentuk dari tahap hidrolisis dijadikan sumber energi bagi bakteri pembentuk asam. Bakteri tersebut menghasilkan senyawa asam, seperti asam laktat, asam butirat, asam propionat, dan asam asetat.



## 3. Tahap Metanogenesis

Bakteri metanogen seperti Methano, Methanococcus, dan Methanosarcina bacterium mengubah produk lanjutan dari tahap pengasaman menjadimetan, karbondioksida, dan air yang merupakan komponen penyusun biogas. Reaksi yang terjadi pada tahap metogenesis adalah sebagai berikut:



(Wahyuni, 2011).

Selain bau busuk, kulit pisang yang tidak dikelola dengan baik akan menjadi penyebab gangguan dan ketidak seimbangan lingkungan. Kulit pisang merupakan sampah padat yang menumpuk ataupun yang berserakan menimbulkan kesan kotor dan kumuh, sehingga nilai estetika pemukiman dan kawasan di sekitar



sampah terlihat sangat rendah. Selain itu, kulit pisang itu bisa jadi sarang penyakit dan timbulnya lalat (Chandra, 2005). Pemanfaatan kulit pisang sebagai sumber polifenol (Bankar *et al.*, 2010; Menezes *et al.*, 2011; Singhal & Ratra, 2013) dapat menghindari bau busuk dan timbulnya penyakit yang disebabkan kotoran dan lalat.

Sintesis nZVI menggunakan ekstrak kulit pisang ambon kuning merupakan sintesis yang ramah lingkungan, yaitu tidak menggunakan bahan kimia berbahaya atau toksik (Bankar *et al.*, 2010; Herlekar *et al.*, 2014; Varma, 2012). Kulit pisang merupakan sumber polifenol dapat diekstraksi dengan air (Nagarajaiah & Prakash, 2011). Penggunaan air untuk ekstraksi merupakan upaya menghindari penggunaan pelarut organik yang beracun dan mudah terbakar. Jadi penggunaan air mengurangi penggunaan pelarut yang berbahaya.

Polifenol yang terdapat dalam ekstrak kulit pisang digunakan untuk mereduksi  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^0$  (Fazlzadeh *et al.*, 2016; Wei *et al.*, 2016). Pada sintesis nZVI secara tradisional menggunakan  $\text{NaBH}_4$  untuk mereduksi  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  menjadi  $\text{Fe}^0$ .  $\text{NaBH}_4$  merupakan bahan kimia berbahaya dan beracun (Wang *et al.*, 2017; Lu *et al.*, 2016). Bahaya yang ditimbulkan adalah sebagai sumber garam borat basa yang dapat bersifat korosif. Pada sintesis nZVI yang ramah lingkungan ini  $\text{NaBH}_4$  diganti ekstrak kulit pisang yang mengandung polifenol yang tidak berbahaya dan beracun.

Sintesis nZVI yang ramah lingkungan menggunakan ekstrak kulit pisang tidak menghasilkan zat yang berbahaya dan beracun. Sedangkan pada sintesis nZVI menggunakan  $\text{NaBH}_4$ , menghasilkan asam borat,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , gas hidrogen,  $\text{H}_2$  dan gas diborana,  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Asam borat merupakan senyawa kimia yang beracun (Saif *et al.* 2016), sedangkan gas hidrogen dan diborana, yang keduanya mudah terbakar (Murgueitio *et al.*, 2016; Kalyan Kamal *et al.*, 2014; Thenmozhi *et al.*, 2014).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nZVI efektif mengadsorpsi Cr(VI) dalam larutannya (Hausladen & Fendorf, 2017; Wang *et al.*, 2014; Su *et al.*, 2016), Cr(VI) pada limbah cair industri pelapisan logam maupun pada air sungai. Ion Cr(VI) merupakan bahan kimia toksik yang dapat menyebabkan kanker



(Buters & Biedermann, 2017; Singh *et al.*, 2012; Xiao *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2016). Hal ini menyebabkan penyebaran Cr(VI) ke lingkungan dapat dicegah sehingga pencemaran dapat dihindari.

Berdasarkan uraian diatas, penggunaan kulit pisang dan srup besi sesuai dengan prinsip *Green chemistry* yaitu;

- a. minimalisasi limbah,
- b. mengurangi pemakaian bahan kimia berbahaya dan atau toksik,
- c. meningkatkan usaha penggunaan pelarut dan bahan kimia lain yang tidak berbahaya

Nanopartikel nZVI telah menjadi pilihan yang semakin banyak digunakan untuk penanganan limbah berbahaya dan beracun, dan untuk remediasi situs yang tercemar (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). Penelitian-penelitian juga menunjukkan bahwa nanopartikel yang disintesis dari tanaman (biosintesis) aman bagi lingkungan dan manusia (Saif *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2017; Bhuvaneshwari *et al.*, 2017).

## E.2. Aspek Sosial

Kromium/Cr(VI) merupakan limbah yang berdampak negatif bagi kesehatan manusia dan kelestarian lingkungannya. Cr(VI) berbahaya terhadap kesehatan manusia karena sifat toksik bahan yang dikandung dalam limbah tersebut (Buters & Biedermann, 2017; Sheng *et al.*, 2016). Berbagai jenis penyakit yang dapat terjadi karena Cr(VI) antara lain; penyakit *pneumoconiosis*, *silicosis*, *byssinosis*, *siderosis*, *talkosis* dan berbagai jenis keracunan lainnya. Penyakit-penyakit yang ditimbulkan dari limbah berbahaya dapat bersifat akut dan kronis, terutama limbah berbahaya toksis, dimana proses reaksinya sangat kompleks (Goyer, 2013; Velma & Tchounwou, 2010).

Keberhasilan adsorpsi Cr(VI) menggunakan nZVI akan berdampak pada terhindarnya penyebaran logam Cr(VI) di lingkungan. Hal ini akan menimbulkan dampak sosial yang positif yaitu penyakit yang disebabkan oleh Cr(VI) dapat dihindari, sehingga masyarakat terhindar dari biaya pengobatan penyakit tersebut.

## 1. Terciptanya Kesehatan masyarakat

Kesehatan masyarakat dapat terwujud jika masyarakat yang hidup di dalamnya juga sehat. Pengelolaan limbah yang benar seperti menjauhkannya dari lingkungan, penggunaan alat keselamatan dalam pengelolaan bagi para pekerja, dan sistem yang tepat, maka masyarakat dan pekerja yang hidup di sekitarnya dapat mengurangi risiko tercemarnya tanah, sumber air, maupun tubuh mereka. Dengan demikian kesehatan dapat terjaga dan kematian akibat penyakit seperti penyakit *pneumoconiosis*, *silicosis*, *byssinosis*, *siderosis*, *talkosis* dan berbagai jenis keracunan lainnya yang disebabkan Cr(VI) dapat dihindari. Dengan masyarakat yang lebih sehat dan jumlah kematian akibat penyakit yang menurun, maka negara mendapatkan dampak dari meningkatnya kemampuan hidup masyarakat. Hal ini merupakan salah satu indikator yang terpenting dalam pembangunan.

## 2. Kehidupan sosial masyarakat yang lebih baik

Berdasarkan pemanfaatan limbah scrap besi menjadi ferro sulfat dan ekstrak kulit pisang sebagai sumber polifenol untuk mensintesis nZVI serta uji kemampuan nZVI mengadsorpsi Cr(VI) secara tepat maka masyarakat mendapatkan lingkungan yang jauh lebih sehat. Berangkat dari lingkungan yang lebih baik dan tentunya fasilitas publik seperti sungai dapat digunakan secara maksimal. Hal ini tentu dapat mengurangi konflik-konflik sosial yang bisa terjadi akibat fasilitas publik yang tidak memadai. Secara sosial, lingkungan sehari-hari yang difasilitasi, jauh dari sampah, serta lingkungan kerja yang juga sehat mampu membentuk psikologis masyarakat menjadi lebih baik.

Dari dua dampak non-ekonomi yang dapat diberikan oleh sistem pemanfaatan limbah yang baik, maka pengelolaan limbah perlu ditangani dengan serius. Baik itu limbah industri manufaktur maupun industri rumah tangga berupa sampah, semuanya perlu mendapatkan penanganan yang serius. Dampak sosial ini sifatnya investasi dan jangka panjang, namun mampu menjaga stabilitas negara dan tata kota.

### E.3. Aspek Ekonomi

Selain ditinjau dari aspek lingkungan, metode sintesis nZVI juga dapat dianalisis dari aspek ekonomi. Analisis ekonomi berdasarkan harga bahan kimia yang digunakan sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 9.

**Tabel 9. Perbandingan Harga Bahan Kimia untuk Sintesis nZVI yang Ramah Lingkungan dan Metode Konvensional**

No.	Metode	Bahan/Bahan Kimia	Harga
1.	Sintesis ramah lingkungan	<i>Scrap</i> besi	Rp. 3.000,-/Kg
		Asam Sulfat	Rp. 97.500,-/l
		Kulit pisang sebagai sumber polifenol	Rp. 0
		Aquades	Rp. 1.300,-/l
2	Konvensional	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Rp. 500.000,-/500 g
		NaBH <sub>4</sub>	Rp. Rp 2.718.000,-/100 g
		Aquades	Rp. 1.300,-/l

Pada Tabel 9 tampak bahwa sintesis nZVI yang ramah lingkungan dari ferro sulfat dari *scrap* besi menggunakan bahan-bahan yang murah dan melimpah sehingga mudah diperoleh.

*Scrap* besi dari bengkel bubut mempunyai nilai ekonomi yang rendah. *Scrap* besi yang berukuran besar biasanya dijual dengan harga Rp. 3.000, -, sedangkan yang berukuran kecil dibuang begitu saja yang berpotensi menyebabkan pencemaran lingkungan. Pemakaian *scrap* besi menjadi ferro sulfat akan meningkatkan nilai ekonomi *scrap* besi yang harganya murah (Rp. 3.000,-/kg) menjadi bahan kimia ferro sulfat p.a. yang mempunyai nilai ekonomi lebih tinggi (sekitar Rp. 800.000,-/kg).

Evaluasi ekonomi metode sintesis nZVI yang ramah lingkungan untuk memproduksi 1 g nZVI didisajikan pada Tabel 10. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 13. Harga untuk reaktan, pengadukan *spray drying* dan lain-lain diperoleh melalui survei. Berdasarkan Tabel 10, untuk memproduksi 1 g nZVI dibutuhkan biaya Rp. 843,1.

**Tabel 10. Perkiraan Biaya untuk Sintesis nZVI yang Ramah Lingkungan**

Nama Bahan	Harga	Kebutuhan	Biaya (Rp.)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97.500/l	1,84 mL	179,4
Scrap Besi	3.000/kg	1 g	3,0
Aquades	1.300/l	20 mL	26,0
Biaya pengadukan	7.500/jam	5 menit	625,0
<i>Spray drying</i>	35.000/jam	1 detik	9,7
<b>Total</b>			<b>843,1</b>

Biaya yang dibutuhkan untuk memproduksi 1 g nZVI yang ramah lingkungan lebih murah dibandingkan nano partikel Fe yang ada dipasaran. Sebagai contoh nano Fe ukuran 40 nm yang harganya USD 176 per 100 g (jika kurs 1 USD = Rp. 13.500,-) maka 1 gram harganya Rp. 23.760,-. Nano partikel Fe ukuran 70/100 nm yang harganya USD 166 per 100 g maka 1 gram harganya Rp. 22.410,-.

#### **F. Kebaruan Penelitian**

Limbah dari industri yang masuk ke perairan mengandung berbagai jenis senyawa organik dan anorganik. Cr(VI) sebagai salah satu senyawa anorganik ditemukan diperairan sebagai logam berat yang berbahaya bagi lingkungan. Beberapa teknologi telah dikembangkan untuk menghilangkan Cr(VI) antara lain presipitasi kimia, pertukaran ion dengan resin dan sistem membran. Banyak penelitian yang telah dilakukan terhadap Cr(VI) di lingkungan perairan. Penelitian yang berkembang pesat saat ini adalah remediasi lingkungan menggunakan nanopartikel khususnya *nano zero valent iron (nZVI)*. Beberapa hasil penelitian terkait dengan sintesis *nZVI* konvensional maupun yang ramah lingkungan, pemanfaatan *nZVI* untuk penghilangan Cr(VI), pemulihan air dan tanah pada suatu wilayah seperti terangkum dalam tabel 11.

Tabel 11. Penelitian Pemandang

Penulis	Tahun	Judul	Lokasi	Tujuan	Metode	Hasil Penelitian
<b>Subyek Penelitian : Sintesis dan Karakterisasi nZVI</b>						
Yuan-Pang Sun, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-xian Zhang, H. Paul Wang ( <i>Advances in Colloid and Interface Science</i> 120 (2006) 47-56)	2006	Characterization of zero-valent iron nanoparticles	Laboratorium	Sintesis dan karakterisasi zero-valent iron nanoparticles	1. Mereaksikan $\text{FeCl}_3$ dengan $\text{NaBH}_4$ 2. Karakterisasi dengan TEM, XRD, HR-XPS, XANES, acoustic spectrometry, BET, zeta potensial, IEP, Eh dan pH.	Rata-rata ukuran partikel 60 nm, IEP pada range pH 8,1-8,3, memiliki inti nol-valent besi dan shell terutama besi oksida ( $\text{FeO}$ ).
George E. Hoag, John B. Collins, Jennifer L. Holcomb, Jessica R. Hoag, Mallikarjuna N. Nadagouda, Rajender S. Varma ( <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 19, 8671-8677)	2009	Degradation of bromothymol blue by greener nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenol	Laboratorium	Sintesis nZVI dengan $\text{FeCl}_3$ dan polifenol ekstrak teh hijau untuk mendegradasi brom timol biru	3. Mereaksikan $\text{FeCl}_3$ dengan polifenol ekstrak teh hijau 4. Karakterisasi dengan TEM, UV-Vis, XRD 5. Degradasi BTB dengan nZVI	Terbentuk nZVI dengan ukuran partikel < 100 nm dan mampu mendegradasi BTB
George E. Hoag, John B. Collins, Jennifer L. Holcomb, Jessica R. Hoag, Mallikarjuna N. Nadagouda, Rajender S. Varma ( <i>Patent No. 008057682B2</i> )	2011	Green Synthesis of Nanometals Using Plant Extracts and Use Thereof	Laboratorium	Sintesis nanopartikel logam dengan menggunakan ekstrak tanaman teh dan kopi	Mereaksikan $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ dengan ekstrak teh dan kopi	Terbentuk nanopartikel dengan ukuran partikel < 100 nm dan mampu mendegradasi BTB



R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, N. Kannan ( <i>Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures</i> , 6(4), 1771-1776.)	2011	Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles	Laboratorium	Mensintesis dan karakterisasi nZVI	Mereaksikan $\text{FeCl}_3$ dengan $\text{NaBH}_4$	Diameter nZVI dalam kisaran 50-100 nm.
<b>Subyek Penelitian : Pemanfaatan nZVI untuk penghilangan/reduksi Cr(VI)</b>						
Ritu Singh, Virendra Misra, Rana Pratap Sing ( <i>J. Nanopart Res</i> 13:4063-4074)	2011	Synthesis, characterization and role of zero-valent nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil	Gheru Campus of Indian Insitute Research	Sintesis nZVI, Karakterisasi dan menguji nZVI untuk membersihkan Cr(VI) pada tanah tercemar	Mereaksikan $\text{FeCl}_3$ dengan $\text{NaBH}_4$ Karakterisasi menggunakan XRD, TEM, DLS, Spektro UV-Vis dan FTIR Uji efektivitas nZVI dilakukan secara <i>batch</i> .	nZVI mempunyai peran penting menghilangkan Cr(VI) melalui reduksi/immobilisasi dan mengurangi toksistas
Ritu Singh, Virendra Misra, Rana Pratap Singh ( <i>Environ Monit Assess</i> (2012) 184, 3643-3651)	2012	Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero valent iron nanoparticles	Khanpur Dehat, Uttar Pradesh, India	Sintesis nZVI untuk mereduksi air sumur tercemar dan kinetika reaksinya	Mereaksikan $\text{FeCl}_3$ dengan $\text{NaBH}_4$ . Uji efektivitas nZVI secara <i>batch</i>	nZVI sangat efektif mereduksi Cr (VI)
Ritu Singh, Virendra Misra, Rana Pratap Singh ( <i>Bull Environ Contam Toxicol</i> (2012) 88:210-214)	2012	Removal of Cr(VI) by Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) From Soil Contaminated with Tannery Wastes	Khanpur, Rania in Kanpur, Uttar Pradesh	Penghilangan Cr(VI) pada tanah tercemar limbah penyamakan kulit	Mereaksikan $\text{FeCl}_3$ dengan $\text{NaBH}_4$ . Uji efektivitas nZVI secara <i>batch</i>	Sebanyak $0.10 \text{ g L}^{-1}$ nZVI secara sempurna mereduksi Cr(VI) dalam 120 menit sesuai dengan reaksi orde pertama.



Penelitian yang dilakukan mempunyai kemiripan subyek penelitian sintesis dan karakterisasi nZVI dengan penelitian Sun *et al.* (2006), Hoag *et al.* (2009), Hoag *et al.* (2011) dan Yuvakkumar *et al.* (2011). Penelitian-penelitian tersebut menggunakan  $\text{FeCl}_3$  untuk sintesis nZVI, sedangkan penelitian ini menggunakan  $\text{FeSO}_4$  yang disintesis dari scrap besi. Pada penelitian Sun *et al.* (2006) dan Yuvakkumar *et al.* (2011), sintesis nZVI dilakukan dengan mereduksi  $\text{FeCl}_3$  dengan  $\text{NaBH}_4$ . Penelitian Hoag *et al.*, sintesis nZVI dilakukan mereduksi  $\text{FeCl}_3$  menggunakan ekstrak teh hijau (2009), ekstrak lemon, ekstrak anggur dan ekstrak sorgum (2011).

Penelitian ini juga mempelajari penghilangan Cr(VI) di lingkungan perairan. Beberapa penelitian yang mempunyai kemiripan dengan penelitian yang akan dilaksanakan dengan subyek penghilangan/reduksi Cr(VI) menggunakan nZVI adalah Singh *et al.* (2011) dan Singh *et al.* (2012). Penelitian Singh *et al.* (2011) dilakukan dengan mensintesis dan mengkarakterisasi nZVI dari  $\text{FeCl}_3$  dengan  $\text{NaBH}_4$ . nZVI yang dihasilkan untuk mereduksi Cr(VI) pada tanah yang tercemar Cr(VI) di Khanpur, Rania, Uthar Pradesh, India.

Penelitian Singh *et al.* (2012) dilakukan dengan mensintesis nZVI dari  $\text{FeCl}_3$  dengan  $\text{NaBH}_4$ . nZVI yang dihasilkan digunakan untuk mereduksi Cr(VI) pada air sumur yang tercemar di Khanpur, Rania, Uthar Pradesh India. Pada penelitian tersebut tidak dilakukan karakterisasi pada nZVI, namun mempelajari kinetika reduksi Cr(VI) dengan nZVI.

Penelitian Singh *et al.* (2012) dilakukan dengan mensintesis nZVI dari  $\text{FeCl}_3$  dengan  $\text{NaBH}_4$ . Nano Zero Valent Iron (nZVI) yang dihasilkan digunakan untuk mereduksi Cr(VI) pada tanah yang tercemar limbah penyamakan kulit di Khanpur, Rania, Uthar Pradesh India. Pada penelitian ini tidak dilakukan karakterisasi pada nZVI, namun mempelajari efisiensi reduksi Cr(VI) dengan nZVI.

Penelitian nZVI yang ramah lingkungan yang telah dikembangkan dengan menggunakan reduktor dari ekstrak tanaman yang mengandung polifenol (Leili *et al.*, 2017; Thatoi *et al.*, 2016; Saif *et al.*, 2016). Penelitian yang menggunakan ekstrak tanaman yang mengandung polifenol untuk sintesis nZVI antara lain ekstrak teh hijau (Anu & D.Vijay, 2016), ekstrak lemon, ekstrak anggur dan ekstrak sorgum

(Hoag *et al.*, 2011), kulit jeruk (Wei *et al.*, 2016), cengkeh, tanaman mint, delima dan anggur merah dengan  $\text{FeCl}_3$  (Mystrioti *et al.*, 2015) dan daun nimba dengan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Ravikumar *et al.*, 2016).

Jadi kebaruan penelitian ini adalah sintesis nZVI yang ramah lingkungan menggunakan ferro sulfat dari scrap besi kemudian  $\text{Fe}^{2+}$  direduksi menjadi  $\text{Fe}^0$  dengan polifenol dari ekstrak kulit pisang ambon kuning. Karakter nZVI yang dihasilkan berbentuk bulat. Dalam bentuk koloid mempunyai ukuran partikel 5-20 nm sedangkan dalam bentuk padatan mempunyai ukuran 10-70 nm. Pada saat diaplikasikan nZVI pada larutan  $\text{Cr(VI)}$  mempunyai kapasitas adsorpsi 91,74 mg/g  $\text{Cr(VI)}$ .

