



SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLE USING POLYPHENOL BIOREDUCTOR FROM RED POMEGRANATE EXTRACT

Muhammad Hafizh Aditya, Sri Sugiarti* dan Charlena

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor
Jl. Raya Dramaga, Kabupaten Bogor, 16680, Indonesia.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 Feb 2024,

Revised 3 Jul 2024,

Accepted 4 Jul 2024,

Available online 30 Jul 2024

Keywords:

- ✓ Dissolved organic matter;
- ✓ Iron nanoparticle;
- ✓ Polyphenol;
- ✓ Pomegranate peel

*corresponding author:

E-mail: srisugiarti@apps.ipb.ac.id

Phone: +6281398145835

<https://doi.org/10.31938/jsn.v.14i2.719>

ABSTRACT

Nano zero valent iron (nZVI) has been utilized for environmental remediation and raw water treatment. The NaBH_4 reductor, utilized in iron nanoparticle synthesis, yielded easily oxidized and agglomerated material. Using polyphenol as a bioreductor resulted in a more stable material. The purpose of this research is to synthesize and compare quality of nZVI utilizing NaBH_4 (C-nZVI) to nZVI utilizing polyphenol from spent tea and the peel of pomegranate (G-nZVI) and determine the efficiency of pomegranate peel G-nZVI in reducing dissolved organic matter. The iron nanoparticle was synthesized by reducing FeCl_3 salt in a water solvent. C-nZVI material was generated as a black powder, whereas G-nZVI materials were black flakes. The band gap energy values of these three materials indicate that they have reached the nanoscale. All three materials had entire nZVI unitary groups based on its FTIR spectrums. The X-ray diffractogram did not clearly show the core of the phase crystals. The G-nZVI from the peel of pomegranate had a greater distribution and mean material size than the spent tea G-nZVI. Both zeta potentials G-nZVI demonstrate that the materials were stable in the aqueous medium. After two hours of incubation, G-nZVI pomegranate peel at room temperature and dark conditions achieved an optimal dissolved organic matter breakdown rate of 98%.

ABSTRAK

Sintesis Partikel Nanobesi dengan Bioreduktor Polifenol dari Ekstrak Kulit Delima Merah

Partikel nanobesi (nZVI) saat ini dikembangkan dalam pengolahan air baku dan remediasi lingkungan perairan. Penggunaan NaBH_4 sebagai reduktor menghasilkan material nanobesi yang mudah teroksidasi dan beraglomerasi. Bioreduktor polifenol menghasilkan nanobesi yang lebih stabil. Tujuan dari penelitian ini menyintesis dan membandingkan kualitas nZVI dengan reduktor NaBH_4 (C-nZVI) terhadap nZVI dengan bioreduktor polifenol dari ampas teh dan kulit delima (G-nZVI), serta menentukan efisiensi G-nZVI kulit delima dalam menurunkan kadar bahan organik terlarut. Partikel nanobesi dibentuk dari reduksi garam FeCl_3 dalam medium air. Material C-nZVI berbentuk bubuk hitam sedangkan G-nZVI berbentuk serpihan hitam. Nilai energi celah pita pada ketiga material menunjukkan material telah mencapai ukuran nano. Ketiga material memiliki semua gugus fungsi sebagai nZVI berdasarkan spektrum FTIR. Difraktogram sinar X belum menampilkan fasa kristal inti material secara jelas. Sebaran ukuran partikel G-nZVI kulit delima lebih baik dan merata daripada G-nZVI ampas teh. Kedua nilai potensial zeta material G-nZVI mengindikasikan kestabilan dalam medium air. Setelah dua jam, degradasi bahan organik oleh G-nZVI kulit delima pada suhu ruang dan kondisi gelap mencapai titik optimal sebesar 98%.

Kata kunci: Bahan organik terlarut; Kulit delima; Partikel nanobesi; Polifenol

PENDAHULUAN

Perusahaan Daerah Air Minum (PDAM) merupakan pengolah air baku utama di Indonesia.

Sumber air berupa aliran sungai/ waduk diolah hingga layak digunakan dan dikonsumsi masyarakat. Proses utama pengolahan mencakup koagulasi-flokulasi, sedimentasi, filtrasi,



reservoir, dan disinfeksi (Yogaswara dan Moesriati, 2021). Bahan klorin digunakan pada tahap akhir disinfeksi karena viabilitas yang tinggi, murah, serta efektif untuk mengurangi bahan organik dan patogen yang lolos dari proses sebelumnya (Tsitsifli dan Kanakoudis, 2018; Lu et al., 2020). Namun, kehadiran bahan organik terlarut (BOT) yang lolos dari tahap sebelumnya menyebabkan terbentuknya produk samping disinfektan (DBPs). DBPs yang dihasilkan berupa senyawa klorin, seperti trihalometana (THM), asam haloasetat (HAAs), kloroform, karbon tetraklorida, klorofenol, dan lain-lain (Solomon et al., 2020; Spirenkova et al., 2021). THM yang bersifat karsinogenik dan mutagenik berdampak fatal bagi kesehatan manusia, seperti pemicu kanker, kerusakan hati dan ginjal, keguguran, serta cacat pada bayi yang baru lahir (Clayton et al., 2019).

Solusi mengurangi organoklorin tersebut terbagi atas 3 bagian, diantaranya meningkatkan kualitas sumber air baku, menggunakan prosedur dan mesin yang mampu menurunkan kadar BOT, serta mendegradasi organoklorin yang terbentuk dalam hasil akhir (Spirenkova et al., 2021). Penelitian kali ini fokus pada sektor tengah pengolahan air baku, khususnya pada bagian prosedur. Proses konvensional dengan prinsip fisika-kimia telah digunakan pada proses pengolahan air. Oleh karena itu, dibutuhkan proses tambahan yang efektif guna mengurangi BOT. Salah satu pilihannya adalah proses oksidasi lanjutan (AOPs). Proses ini melibatkan pembentukan radikal OH yang berperan sebagai oksidan reaktif. Senyawa radikal bereaksi dengan bahan organik dan menghasilkan hasil samping berupa karbon dioksida dan air yang relatif tidak berbahaya (Sharma et al., 2018). Terdapat berbagai material yang dapat digunakan sebagai inisiator AOPs, salah satu material yang telah banyak digunakan adalah partikel nanobesi.

Partikel nanobesi saat ini terus dikembangkan sebagai remediasi lingkungan, bahkan material ini telah menjadi perhatian sejak beberapa tahun terakhir sebagai penemuan baru dalam bidang pengolahan air (Wu et al., 2021; Sangalang, 2022). Partikel nanobesi bervalensi nol atau disebut *nanoparticle zero valent iron* (nZVI) telah dibuktikan kemampuannya dalam mendegradasi sejumlah besar senyawa organik dan anorganik, seperti hidrokarbon terhalogenasi, pewarna organik, pestisida, organofosfat, antibiotik, nitrat, ion logam berat, dan lain-lain (Šimkovič et al., 2015; Pasinszki dan Krebsz, 2020; Curcio et al., 2022). Hal ini didukung oleh

karakteristik material nano yang sangat potensial, seperti mobilitas yang besar, reaktivitas tinggi, hingga kemampuan peningkatan sifat katalisis, dan adsorpsi (Khin et al., 2012).

Pengembangan partikel nanobesi saat ini terus berlanjut guna mengatasi berbagai kekurangan nZVI, tepatnya pada proses pembuatan maupun penerapannya. Sintesis kimia nZVI (C-nZVI) menggunakan reduktor NaBH_4 atau KBH_4 berpotensi mencemari lingkungan. Material nZVI yang dihasilkan memiliki reaktivitas permukaan yang kurang stabil, mudah beragregasi, dan sedimentasi yang terlalu cepat (Zhang et al., 2019). Oleh karena itu, penelitian terkait *green synthesis* nZVI (G-nZVI) sebagai solusi dari kekurangan C-nZVI memiliki nilai potensial untuk dikembangkan. Reduktor NaBH_4 dan KBH_4 digantikan dengan beberapa jenis senyawa ekstrak tanaman, seperti fenolik, pektin, dan asam sitrat (Akhtar et al., 2013; Hamzezadeh et al., 2021; Puthukkara et al., 2021). Metode G-nZVI dinilai lebih mudah, hemat energi, ekonomis, dan ramah lingkungan (Chen et al., 2020).

Salah satu jenis senyawa yang banyak digunakan sebagai bioreduktor dan *capping agent* adalah polifenol. Polifenol tergolong senyawa yang banyak ditemukan sebagai metabolit sekunder tanaman. Senyawa ini mampu berperan sebagai agen pereduksi dan antioksidan pendonor atom hidrogen (Aneklaphakij et al., 2021; Febriana et al., 2021). Penggunaan polifenol dari limbah tanaman memberikan keuntungan dari dua bidang, yakni pemanfaatan limbah organik dan pencegahan terhadap persaingan kebutuhan pangan masyarakat. Berbagai sumber limbah tanaman telah dikembangkan sebagai sumber polifenol, salah satunya ialah ampas teh.

Teh (*Camellia sinensis*) telah banyak dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia karena rasa, aroma, dan kandungan antioksidan yang terkandung di dalamnya. Teh memiliki beberapa komponen aktif, seperti katekin, flavonoid, theaflavin, alkaloid, asam amino, gula, vitamin, dan lain-lain (Yashin et al., 2015). Berdasarkan pendataan BPS (2021), Indonesia telah memproduksi teh sebesar 94,1 ton. Besarnya produksi tersebut juga memperbesar ampas teh yang terbuang. Telah dibuktikan bahwa kandungan senyawa yang tersisa pada ampas teh dapat dimanfaatkan lebih lanjut, seperti antibakteri (Widyaningrum dan Lestari, 2017), antioksidan, dan pelindung dari sinar UV (Tugiyanti et al., 2018). Pemanfaatan tersebut didukung oleh komponen senyawa yang terdapat di dalam limbah ampas teh, seperti selulosa

(37%), lignin dan struktur protein (14,7%), protein terlarut dalam air panas (12%), dan polifenol (25%) (Bajpai & Jain, 2010). Senyawa polifenol dalam ampas teh telah dibuktikan mampu berperan sebagai reduktor dalam sintesis G-nZVI. Penelitian yang dilakukan oleh Mahmoud et al., (2020) menghasilkan G-nZVI ampas teh yang mampu mendegradasi BOT secara optimal (90%) setelah 150 menit inkubasi.

Selain ampas teh, limbah tanaman yang juga berpotensi dimanfaatkan sebagai sumber polifenol ialah kulit delima. Delima telah banyak dibudidayakan dalam lingkup komersial pada berbagai zona iklim (iklim sedang, subtropik, dan tropik). Hal tersebut didukung oleh sifat adaptasinya yang luas dan sebagai bahan baku yang menguntungkan (Erkan dan Dogan, 2018). Delima banyak dikonsumsi karena bersifat sebagai antimutagenisitas, antihipertensi, potensi antioksidatif, dan pencegah kerusakan hati. Tingginya konsumsi buah delima juga menyebabkan limbah produk samping (biji dan kulit) semakin tinggi. Limbah tersebut berpotensi digunakan lebih lanjut karena mengandung bermacam-macam senyawa aktif, seperti fenolik, tanin, flavonoid, sterol, asam lemak, serat pangan, mineral, dan vitamin. Pemanfaatan senyawa tersebut telah terlihat pada produksi protein sel tunggal, enzim industri, dan lovastatin (Venkitasamy et al., 2019). Senyawa polifenol yang terkandung dalam kulit delima juga berpotensi digunakan sebagai reduktor pada sintesis G-nZVI. Limbah tersebut mengandung senyawa polifenol dengan kadar yang cukup tinggi, yakni 143–192 mg GAE/g (Çam dan İcyer, 2015). Namun, penelitian terkait G-nZVI kulit delima dalam mendegradasi BOT belum pernah dilakukan. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk menyintesis nZVI menggunakan reduktor NaBH₄, ampas teh, dan kulit delima, serta menentukan efektivitas G-nZVI kulit delima dalam mendegradasi BOT.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan, yakni kulit delima yang dikupas langsung dari buah segar, ampas teh hitam dari limbah perusahaan minuman, FeCl₃ (Merck), NaBH₄ (LOBA Chemie), kalium hidrogen ftalat anhidrat (KHP) (Merck), NaOH (Merck), H₂SO₄·AgSO₄, K₂Cr₂O₇ (EMSURE®), akuades, dan akuabides. Alat-alat yang dibutuhkan, yakni mortar, alu, panggan

porcelain, ayakan 40 mesh, gelas kimia, corong kaca, kertas saring, botol gelap, kaca arloji, sudip, gelas ukur, magnetic stirrer (IKA®) C-MAG, magnetic bar, buret, erlenmeyer, neraca analitik Precisa, sentrifus Hettich Universal, pengaduk kaca, sonikator Elma, tabung reaksi, indikator pH universal (MQuant®), plastik zip-lock, labu takar, pipet mohr, labu didih, kondensor, desikator, buret, overhead stirrer (IKA®) T18, freeze dryer (BIOBASE), penangas air (GFL®), microwave (SHARP), Nano UV-Vis (SPECTROstar), spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) (Rigaku Miniflex), dan Particle Size Analyzer (PSA) (Horiba-SZ 100z).

Metode

Penelitian dimulai dengan preparasi sumber bioreduktor. Sintesis G-nZVI dimulai dari preparasi ampas teh dan kulit delima. Sumber prekursor dikeringkan dan dihaluskan. Polifenol diekstrak dalam medium air. Hasil ekstrak dicampurkan dengan larutan FeCl₃. Sintesis C-nZVI dimulai dari preparasi larutan NaBH₄. Padatan NaBH₄ dilarutkan dalam medium air dan dicampurkan ke dalam larutan FeCl₃. Masing-masing material yang telah dikeringkan, selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen UV-Vis, FTIR, dan XRD. Kedua material G-nZVI juga dikarakterisasi dengan instrumen PSA. Uji degradasi COD dimulai dari mengam-bil sampel air lingkungan. Material G-nZVI kulit delima ditambahkan ke dalam sampel air dan diinkubasi. Waktu optimum degradasi terlihat pada pengukuran dengan instrumen UV-Vis.

Preparasi dan Ekstraksi Polifenol Kulit Delima

Preparasi dan ekstraksi polifenol dari kulit delima merujuk pada Kaderides et al. (2019). Kulit delima dibersihkan dan dikeringkan dengan freeze dryer. Kulit delima kemudian dihaluskan hingga mencapai ukuran 40 mesh. Hasil penghalusan disimpan di dalam kulkas. Serbuk kulit delima 1 gram dimasukkan ke dalam 50 mL akuades. Larutan dipanaskan dengan microwave selama 4–8 menit. Larutan ekstrak disaring dan disimpan untuk proses selanjutnya.

Preparasi dan Ekstraksi Polifenol Teh

Preparasi dan ekstraksi polifenol dari ampas teh hitam merujuk pada Pan et al. (2003). Ampas teh dikeringkan dengan oven pada suhu 45 °C. Ampas yang telah kering dihaluskan dan dipisahkan dengan ayakan 40 mesh. Serbuk teh

sebanyak 10 gram dimasukkan ke dalam 200 mL akuades. Larutan diaduk selama 10 menit. Campuran dipanaskan dengan suhu 60–70 °C selama 1 jam menggunakan *microwave*. Hasil ekstrak disaring dan disimpan untuk proses selanjutnya.

Sintesis G-nZVI ampas teh

Sintesis G-nZVI dengan ekstrak ampas teh merujuk pada Al Kindi et al. (2021) tanpa pengaturan pH. Larutan FeCl_3 0,01 M dibuat dengan 0,1622 g FeCl_3 yang dilarutkan dalam 10 mL akuades. Larutan ekstrak ampas teh sebanyak 10 mL diaduk dengan *magnetic stirrer*. Larutan FeCl_3 ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan ekstrak. Penambahan larutan FeCl_3 dihentikan setelah tidak ada perubahan warna pada larutan ekstrak. Larutan yang telah berwarna hitam diaduk selama 5–10 menit. Hasil yang diperoleh dikeringkan dengan penangas air. Produk dipindahkan ke dalam plastik *zip-lock* dan disimpan untuk proses berikutnya.

Sintesis G-nZVI kulit delima

Sintesis G-nZVI dengan ekstrak kulit delima merujuk pada Salmani et al. (2021). Larutan FeCl_3 0,005 M dibuat dengan 0,0811 g FeCl_3 yang dilarutkan dalam larutan 10 mL akuades. Larutan ekstrak kulit delima sebanyak 30 mL diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Larutan FeCl_3 dimasukkan ke dalam buret dan ditambahkan secara perlahan pada larutan ekstrak. Setelah 10 mL larutan FeCl_3 ditambahkan, larutan akhir yang berwarna hitam diaduk selama 5–10 menit. Larutan didiamkan selama 3 hari. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari larutan menggunakan sentrifus 3000 rpm selama 10 menit. Endapan dipanaskan secara perlahan dengan penangas air. Produk akhir berupa serbuk dipindahkan ke dalam plastik *zip-lock* dan disimpan untuk proses berikutnya.

Sintesis C-nZVI NaBH_4

Sintesis C-nZVI dengan reduktor NaBH_4 merujuk pada Ansari et al. (2021). Larutan FeCl_3 0,03 M dibuat dengan 0,486 g FeCl_3 yang dilarutkan dalam 100 mL akuades. Padatan NaBH_4 sebanyak 0,341 g dilarutkan dalam akuades sebanyak 100 mL. Reduktor diteteskan secara perlahan ke dalam larutan FeCl_3 hingga berwarna kehitaman dan diaduk selama 10 menit. Partikel yang terbentuk diendapkan dengan magnet dan larutan hasil samping reaksi dibuang. Endapan produk dibilas dengan akuades sebanyak 2 kali dan diendapkan dalam larutan etanol.

Larutan dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan dihubungkan dengan selang pompa vakum. Pengeringan dibantu dengan pemanasan *hot plate*. Hasil pengeringan dipindahkan ke dalam plastik *zip-lock* dan disimpan untuk proses berikutnya.

Penentuan Degradasi COD

Preparasi larutan standar COD merujuk pada USEPA (1993) dengan perubahan konsentrasi larutan standar dan jumlah reagen. Larutan stok standar COD 10.000 mg/L dibuat dengan melarutkan 0,425 g KHP ke dalam 50 mL akuabides. Larutan standar dengan konsentrasi 0, 200, 400, 600, 800, dan 1000 mg/L dibuat dengan mengambil larutan stok standar ke dalam labu takar. Larutan ditera dengan akuabides dan dihomogenkan. Larutan oksidator dibuat dengan melarutkan 3,57 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ke dalam 50 mL akuabides. Setiap 20 mL larutan standar direaksikan dengan 2 mL H_2SO_4 dan 3 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ di dalam labu didih. Campuran dipanaskan dengan refluks selama 180 menit pada suhu 150 °C. Setelah itu, larutan didiamkan hingga mencapai suhu ruang. Absorbansi larutan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm.

Pengukuran degradasi COD merujuk pada Karam et al. (2020). Sampel air 300 mL diambil dari lingkungan (waduk) dan ditambahkan material G-nZVI kulit delima dengan dosis 0,6 g/L sampel air. Larutan ditambahkan sedikit NaOH untuk mencapai pH 7–8. Larutan diaduk hingga kelarutan material G-nZVI mencapai kesetimbangan. Bagian material yang tidak larut dipisahkan dengan kertas saring. COD diukur selama enam jam dengan interval satu jam. Pengukuran COD diawali dengan mengambil campuran larutan sebanyak 20 mL. Larutan 2 mL $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{AgSO}_4$ pekat dan 3 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dicampurkan dengan sampel ke dalam labu didih. Campuran dipanaskan dengan refluks selama 180 menit pada suhu 150 °C. Larutan kemudian didiamkan hingga mencapai suhu ruang. Absorbansi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm.

Penentuan Nilai Maksimum Absorbans dan Band Gap Energy

Indikasi pertama terbentuknya material nZVI adalah perubahan warna larutan. Absorbansi larutan prekursor dan larutan hasil ketiga material ditentukan dengan instrumen spektrofotometer UV-Vis. Hasil C-nZVI dan kedua G-nZVI sebanyak 50 mg dilarutkan dalam 100 mL akuades. Larutan disonikasi selama 30–60 menit

dan suhu dinaikkan hingga 50 °C secara bertahap. Absorbansi maksimum diukur pada rentang panjang gelombang 220–800 nm. Nilai puncak dan rentang absorbansi mengidentifikasi jenis, ukuran, dan *band gap energi* (E_g) molekul. Penentuan nilai (E_g) menggunakan persamaan *Tauc Plot* (Persamaan 1). Nilai $h\nu$ dihubungkan dengan ohv dalam grafik. Dibentuk garis lurus yang memotong titik belok kurva dan ujung garis pada sumbu x menunjukkan nilai E_g partikel (Daniyati et al., 2015).

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = k(h\nu - E_g) \quad (1)$$

- α = Koefisien absorpsi
 h = Konstanta Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eVs)
 ν = Frekuensi cahaya (s^{-1})
 k = Konstanta proporsional
 n = Sifat transisi sampel dengan ketentuan:
 $\frac{1}{2}$ = transisi *indirect allowed*
 2 = transisi *direct allowed*

Analisis Gugus Fungsi Material

Karakterisasi FTIR material hasil merujuk pada Prihatini et al. (2024). Setelah hasil C-nZVI dan kedua G-nZVI dikeringkan, masing-masing material dicampurkan dengan bubuk KBr dengan perbandingan 1:100 dan dibentuk menjadi *pellet*. Material hasil dikarakterisasi dengan instrumen FTIR pada nilai gelombang 400–4000 cm^{-1} . Puncak spektrum menunjukkan gugus fungsi pada material hasil sintesis. Gugus fungsi mengindikasikan jenis lapisan yang telah terbentuk pada material hasil.

Penentuan Fase dan Kristalinitas Material

Prosedur penentuan fase dan kristalinitas material hasil merujuk pada Jeyasundari et al. (2017) dengan perubahan rentang fraksi yang digunakan. Hasil C-nZVI dan kedua G-nZVI dikarakterisasi dengan instrumen XRD (*Rigaku Miniflex I*). Proses karakterisasi menggunakan radiasi anoda Cu 40 Kv, panjang gelombang sebesar 1,54059 Å, dan rentang sudut difraksi (2θ) berkisar 10–80°. Nilai sudut difraksi pada puncak dihubungkan dengan literatur dan JCPDS. Interpretasi data mengindikasikan fase yang terbentuk pada inti dan lapisan cangkang material.

Pengukuran Sebaran Ukuran Partikel dan Kestabilan Material dalam Medium Air

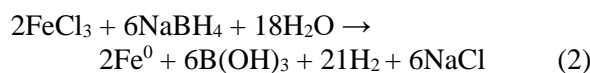
Hasil sintesis G-nZVI diukur distribusi ukuran partikelnya dan nilai potensial zeta dengan instrumen *particle size analyzer* (*Horiba-SZ 100z*). Kedua hasil G-nZVI sebanyak 50 mg

dilarutkan dalam 100 mL akuades. Larutan disonikasi selama 30–60 menit dan suhu dinaikkan hingga 50 °C secara bertahap. Hasil karakterisasi menentukan rerata, sebaran ukuran, dan muatan permukaan partikel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Material Sintesis dan Karakterisasi nZVI

Material C-nZVI dibentuk dari $FeCl_3$ yang direduksi dengan $NaBH_4$. Terlihat pada Persamaan 2, partikel Fe^0 berasal dari reduksi Fe^{3+} dengan menerima 3 elektron BH_4^- . Senyawa BH_4^- kemudian teroksidasi menjadi $B(OH)_3$ (Sulungbudi et al., 2012). Reaksi ini berjalan spontan dengan nilai E^0 sebesar +1.203 volt. Larutan dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam larutan etanol berkondisi vakum guna meningkatkan efektivitas pengeringan dan mencegah oksidasi berlebih. Hasil akhir C-nZVI yang diperoleh berupa bubuk hitam dengan beberapa gumpalan (Gambar 1). Gumpalan terbentuk diakibatkan sifat magnet antar partikel nZVI atau masih terdapat air yang belum menguap sepenuhnya.



Gambar 1. Material Hasil Sintesis C-nZVI

Produk akhir G-nZVI dibentuk dari $FeCl_3$ yang direduksi oleh polifenol ampas teh. Ampas teh yang dihaluskan bertujuan untuk meningkatkan efektivitas ekstraksi. Ampas teh dikeringkan dengan *freeze dryer* guna mencegah degradasi berlebih pada senyawa polifenol yang terdapat pada prekursor. Senyawa polifenol diekstrak dengan *microwave*. Sebagaimana yang dinyatakan oleh Milani et al. (2020), molekul air yang terserap dalam sel ampas teh menerima energi panas berupa gelombang mikro dan

menyebabkan pemanasan internal. Hal ini merusak membran sel sehingga mampu meningkatkan efektivitas ekstraksi polifenol.

Beberapa tahap pembentukan material G-nZVI. Pertama, gugus C–O pada senyawa polifenol mereduksi ion Fe^{3+} dengan membentuk ikatan kompleks (Persamaan 3). Pada larutan FeCl_3 ditetesi ekstrak teh berubah menjadi lebih gelap. Perubahan warna mengindikasikan reduksi Fe^{3+} menjadi Fe^0 . Kemudian, polifenol yang bertindak sebagai ligan akan membentuk lapisan tambahan di luar cangkang (oksida besi). Lapisan ini mencegah nZVI beraglomerasi dan mengontrol pertumbuhan inti material G-nZVI (Abdelfatah et al., 2021). Proses oksidasi yang terjadi tidak cepat, pada saat pembilasan dan penyimpanan hasil sintesis membuktikan bahwa material G-nZVI bersifat lebih stabil dibandingkan material C-nZVI. Namun, kehadiran senyawa matriks dari larutan ekstrak dan molekul air yang tersisa pada hasil pengeringan menyebabkan terjadinya *caking*. Material hasil pengeringan menempel pada permukaan wadah dan antarpartikel nano menempel satu sama lain. Oleh karena itu, hasil pengeringan G-nZVI berbentuk serpihan pipih daripada serbuk pada C-nZVI (Gambar 2).



Gambar 2. Material Hasil Sintesis G-nZVI Ampas Teh

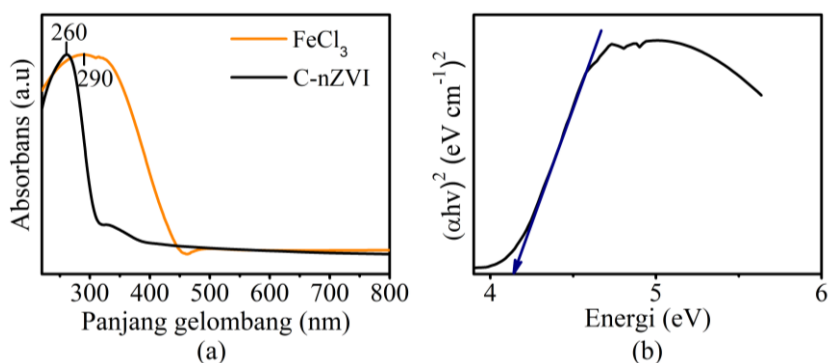
Kulit delima dikeringkan dengan *freeze dryer* guna mencegah kerusakan dan degradasi polifenol berlebih. Kulit yang telah kering selanjutnya dipotong dan dihaluskan. Proses ekstraksi polifenol kulit delima sama dengan proses ekstraksi pada ampas teh. Sedikit

perbedaan pada sintesis G-nZVI ampas teh, hasil pencampuran larutan ekstrak kulit delima dan FeCl_3 didiamkan selama tiga hari. Hal ini dilakukan untuk mengoptimalkan Fe^{3+} yang terikat dengan senyawa polifenol dan membentuk senyawa kompleks. Hasil pembentukan senyawa kompleks terlihat berupa endapan hitam. Endapan dibilas dan dipisahkan dari larutan dengan sentrifus. Endapan dipanaskan dengan penangas air. Hasil akhir G-nZVI kulit delima terlihat pada Gambar 3. Karakteristik material mirip dengan G-nZVI ampas teh, yakni berbentuk serpihan pipih dan berkilau.



Gambar 3. Material Hasil Sintesis G-nZVI Kulit Delima

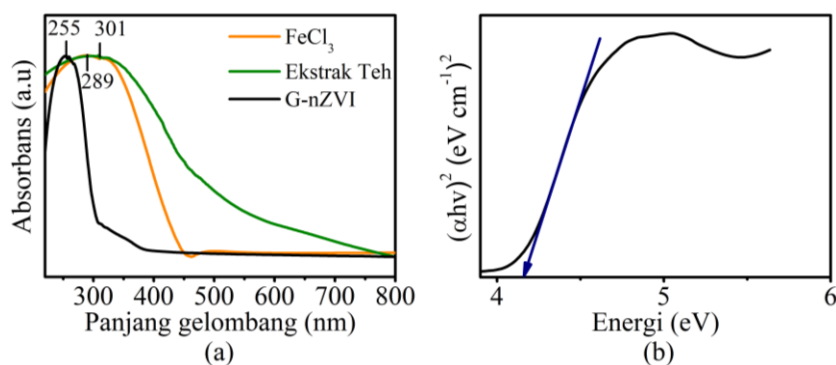
Pembentukan material nZVI diamati pertama kali pada perubahan warna larutan. Larutan prekursor dan produk menyerap cahaya pada panjang gelombang yang berbeda. Hal ini terkait pada fenomena eksitasi dari *surface plasmon resonance* (SPR) nZVI. Fenomena ini umumnya dideteksi menggunakan instrumen UV-Vis. Pengukuran pertama dilakukan pada material C-nZVI (Gambar 4). Larutan FeCl_3 memiliki spektrum yang berbeda daripada larutan C-nZVI. Larutan FeCl_3 memiliki puncak absorbansi pada 290 nm dan menurun hingga 450 nm. Panjang gelombang tersebut berada dalam rentang warna ungu. Warna ungu yang diserap oleh larutan FeCl_3 menyebabkan tampilan visual berupa warna kuning sebagai warna komplementer (Hamzah dan Manaf, 2019; Vijaya, 2020). Larutan C-nZVI menampilkan puncak absorbansi pada 260 nm. Nilai absorbansi pada UVC sesuai dengan monodispersi nZVI yang telah dilaporkan pada penelitian sebelumnya (Ansari et al., 2021).



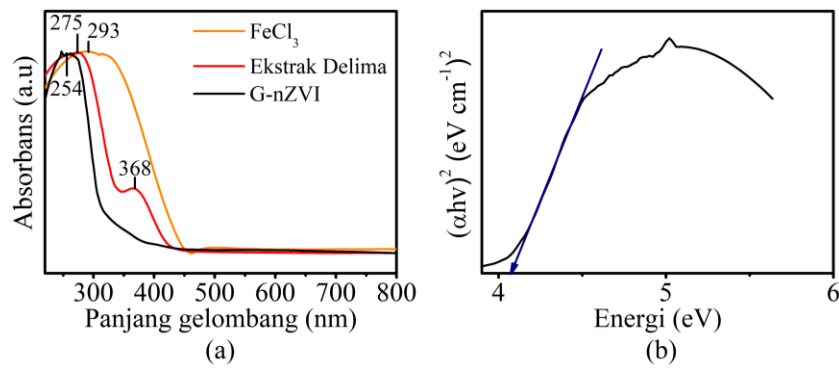
Gambar 4. (a) Spektrum UV-Vis dan (b) *Tauc plot* Hasil Sintesis C-nZVI

Spektrum UV-Vis digunakan untuk menentukan *band gap energy* (E_g) material berdasarkan *Tauc Plot*. Nilai E_g diartikan sebagai jumlah minimal energi yang diperlukan untuk mengeksitasi sebuah elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Nilai E_g secara tidak langsung digunakan untuk membandingkan ukuran material. Semakin besar nilai E_g mengindikasikan ukuran partikel yang semakin kecil. Secara umum, prinsip ini berlaku pada berbagai jenis material nano, seperti nano CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe and ZnTe dengan berbagai bentuk dan ukuran. Hubungan dua parameter tersebut terlihat pada semakin kecil ukuran material, tingkat *overlapping* antar orbital semakin kecil. Lebar pita valensi dan konduksi yang semakin kecil menyebabkan jarak antar kedua pita semakin jauh. Oleh karena itu, dibutuhkan energi yang lebih tinggi untuk melepaskan sebuah elektron dari pita valensi (Singh et al., 2018). Hasil plot yang diperoleh menunjukkan material C-nZVI memiliki nilai E_g sebesar 4,13 eV (Gambar 4). Nilai ini lebih besar daripada yang dilaporkan oleh Ansari et al. (2021), yakni sebesar 3,9 eV dengan variasi ukuran material nZVI sebesar 34–110 nm. Nilai tersebut memprediksi ukuran C-nZVI yang disintesis telah memiliki ukuran nano.

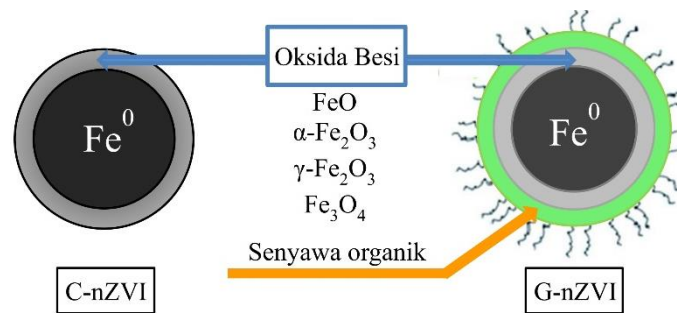
Khusus untuk sintesis G-nZVI, polifenol yang digunakan sebagai bioreduktor juga diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Hal ini bertujuan memperlihatkan perbedaan absorbansi larutan sebelum dan sesudah mereduksi FeCl_3 . Berdasarkan Gambar 5, absorbansi larutan prekursor yang digunakan pada sintesis G-nZVI ampas teh berbeda dengan larutan hasil G-nZVI. Absorbansi larutan ekstrak ampas teh memiliki rentang panjang gelombang yang lebih besar daripada larutan FeCl_3 dan produk G-nZVI. Hal ini dipengaruhi oleh banyaknya variasi senyawa organik yang terkandung di dalam ekstrak. Hal ini disebabkan oleh ampas teh hitam yang digunakan sebagai prekursor telah tercampur dengan ampas teh melati. Puncak absorbansi pada 301 nm mengindikasikan kehadiran senyawa polifenol dan turunannya (Luis Aleixandre-Tudo dan du Toit, 2019). Selain itu, spektrum FeCl_3 dan G-nZVI menampilkan pola spektrum yang sama pada sintesis C-nZVI. Nilai absorbansi UV-Vis pada G-nZVI digunakan untuk memperhitungkan nilai E_g seperti pada C-nZVI. Nilai E_g yang diperoleh sebesar 4,16 eV (Gambar 5). Nilai ini lebih besar daripada C-nZVI sebelumnya. Oleh karena itu, material G-nZVI ampas teh diprediksi memiliki ukuran yang nano.



Gambar 5. (a) Spektrum UV-Vis dan (b) *Tauc plot* Hasil Sintesis G-nZVI Ampas Teh



Gambar 6. (a) Spektrum UV-Vis dan (b) *Tauc plot* Hasil Sintesis G-nZVI Kulit Delima

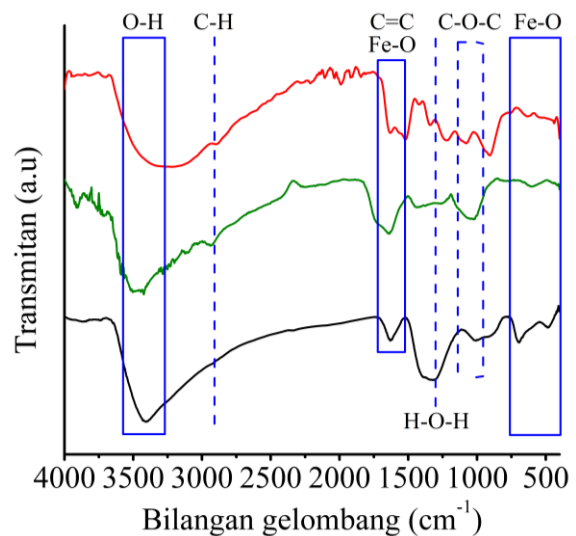


Gambar 7. Struktur Material nZVI

Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dilakukan pada sintesis G-nZVI menggunakan ekstrak kulit delima. Larutan ekstrak delima yang diperoleh berwarna kuning. Spektrum pada larutan ekstrak delima menampilkan dua puncak serapan, yakni 275 dan 368 nm (Gambar 6). Kedua puncak serapan tersebut mengindikasikan keberadaan senyawa polifenol berupa grup flavonol, seperti rutin dan kuersetin (Luis Aleixandre-Tudo dan du Toit, 2019; Kokabi dan Nejad Ebrahimi, 2020). Spektrum FeCl_3 dan G-nZVI menampilkan pola spektrum yang sama pada sintesis C-nZVI maupun G-nZVI ampas teh.

Nilai E_g pada G-nZVI kulit delima ditentukan dari hasil spektrum UV-Vis. Nilai akhir yang dihasilkan sebesar 4,07 eV (Gambar 6). Nilai tersebut lebih kecil dibandingkan dua material sebelumnya, namun tetap lebih besar dibandingkan hasil pengukuran oleh Ansari et al. (2021), yakni sebesar 3,9 eV. Berdasarkan nilai tersebut, material G-nZVI kulit delima diprediksi telah memiliki ukuran yang nano. Selain ukuran material, nilai E_g ketiga material sintesis juga dipengaruhi oleh prosedur, jenis, tingkat pH pelarut, dan suhu saat preparasi sebelum pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis. Metode sonikasi membantu penyebaran material dalam medium dengan pemberian gelombang ultrasonik. Tingkat pH memengaruhi sebaran partikel berdasarkan muatan permukaan partikel.

Penelitian kali ini dilakukan dalam medium dengan pH netral.



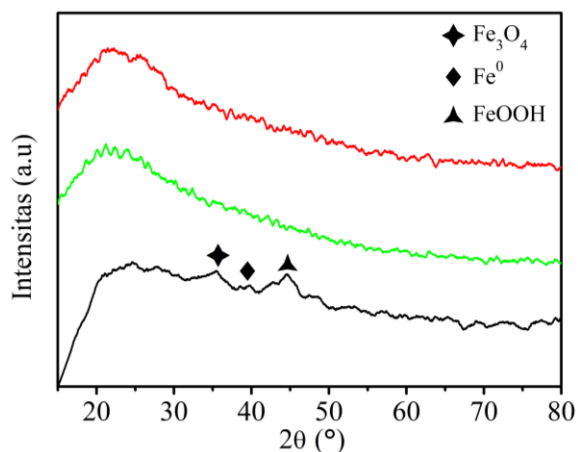
Gambar 8. Spektrum FTIR pada C-nZVI (Hitam), G-nZVI Ampas Teh (Hijau), dan G-nZVI Kulit Delima (Merah)

Analisis FTIR berguna untuk menentukan secara kualitatif bahwa material hasil sintesis telah memiliki semua gugus fungsi yang terdeteksi sebagai kesatuan utuh nZVI (Gambar 7). Hasil karakterisasi FTIR pada material C-nZVI dan G-nZVI ditunjukkan pada Gambar 8. Ketiga spektrum menampilkan puncak pada rentang 480-

600 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan terdapatnya gugus Fe–O pada lapisan cangkang besi oksida. Namun, intensitas pada kedua G-nZVI lebih rendah daripada C-nZVI. Hal ini disebabkan lapisan cangkang C-nZVI lebih terbuka daripada G-nZVI yang tertutupi oleh senyawa organik. Komposisi antara lapisan cangkang besi oksida terhadap material organik juga memengaruhi intensitas puncak Fe–O. Puncak pada daerah 3400 cm^{-1} merupakan peregangan gugus O–H. Gugus ini terdapat pada lapisan cangkang oksida berupa senyawa FeOOH (Bagbi et al., 2017).

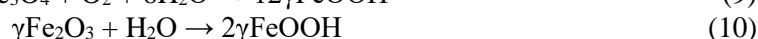
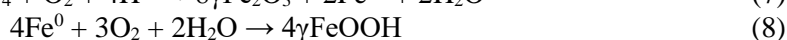
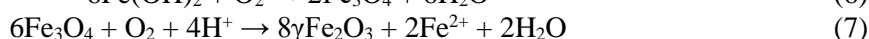
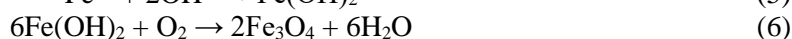
Gugus O–H pada spektrum G-nZVI juga berasal dari senyawa polifenol yang digunakan. Hal ini diperkuat dengan kehadiran serapan pada 1640 cm^{-1} yang mengalokasikan regangan C=O dan C=C sebagai penyusun dasar senyawa cincin aromatik. Pita serapan pada 2970 cm^{-1} mengindikasikan kehadiran regangan gugus C–H (Brza et al., 2020). Kehadiran gugus tersebut mencirikan kehadiran senyawa polifenol yang berperan sebagai pelapis tambahan (*capping agent*) pada material G-nZVI yang dihasilkan. Gugus senyawa organik juga terdeteksi pada 1033 cm^{-1} terkait dengan regangan C–O–C (Gopal et al., 2020).

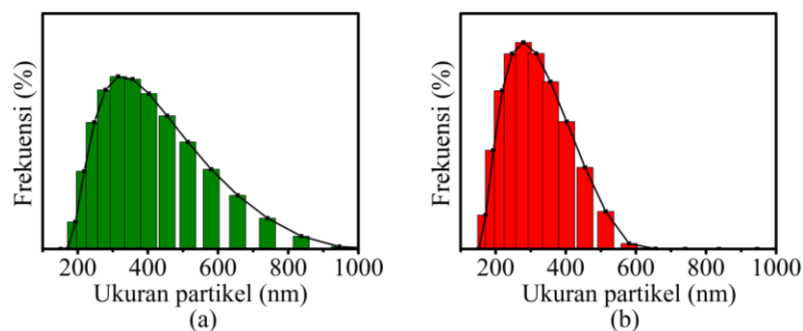
Karakterisasi XRD pada ketiga material berguna untuk menentukan fase kristal yang terbentuk melalui spektrum yang dihasilkan (Gambar 9). Secara garis besar, C-nZVI menghasilkan spektrum yang berbeda dibandingkan G-nZVI. Puncak 44,6° pada C-nZVI mengindikasikan fase Fe⁰ inti (JCPDS 006-0696) (Wu et al., 2017). Lapisan cangkang terlihat pada puncak 35,3° berupa Fe₃O₄/γFe₂O₃ (JCPDS 65-3107) dan 40° berupa FeOOH (Wang et al., 2017; Yu et al., 2018). Terlihat pada intensitas puncak, tingkat kristalinitas ketiga fase kristal masih tergolong rendah. Hal tersebut dapat disebabkan oleh proses pengeringan yang belum optimal. Kehadiran molekul air (yang juga terdeteksi pada spektrum FTIR) menurunkan keteraturan susunan kristal pada material hasil.



Gambar 9. Difraktogram XRD pada C-nZVI (Hitam), G-Nzvi Ampas Teh (Hijau), dan G-nZVI Kulit Delima (Merah)

Terdapat beberapa proses pembentukan lapisan cangkang nZVI. Lapisan inti nZVI bereaksi dengan medium air membentuk ion Fe²⁺, oksihidroksida, atau hidroksida. Ion Fe²⁺ dan hidroksida bereaksi lebih lanjut membentuk Fe(OH)₂. Kehadiran oksigen dalam medium air bereaksi dengan Fe(OH)₂ membentuk Fe₃O₄. Sementara itu, sebagian Fe²⁺ yang lain dapat teroksidasi menjadi Fe³⁺ dan membentuk senyawa γFe₂O₃. Senyawa FeOOH berasal dari oksidasi langsung pada inti, Fe₃O₄, atau perubahan dari senyawa γFe₂O₃ dalam medium air (Liu et al., 2017). Reaksi pembentukan cangkang oksida pada nZVI terlihat pada Persamaan 4–10. Spektrum XRD G-nZVI ampas teh dan kulit delima menampilkan pola yang sama. Spektrum memperlihatkan puncak pada 20° yang mengindikasikan kehadiran senyawa organik. Namun, pada kedua spektrum tidak terlihat puncak Fe⁰ seperti pada spektrum C-nZVI. Hal tersebut diduga karena material G-nZI yang bersifat amorf atau inti material telah teroksidasi selama penyimpanan dan pengiriman sampel ke lokasi uji XRD (Machado et al., 2015).





Gambar 10. Sebaran Ukuran Partikel G-nZVI (a) Ampas Teh dan (b) Kulit Delima

Ukuran partikel dan kestabilan dispersi kedua hasil G-nZVI diuji dengan instrumen PSA dan ZP. Hasil uji PSA pada kedua G-nZVI memperlihatkan nilai modus, rerata, dan rentang ukuran yang berbeda (Gambar 10). Material G-nZVI ampas teh memiliki rerata ukuran partikel sebesar 365,5 nm dan rentang ukuran sebesar 752,2 nm. Material G-nZVI kulit delima memiliki rerata ukuran partikel sebesar 286,0 nm dan rentang ukuran sebesar 484,5 nm. G-nZI kulit delima menghasilkan nilai rentang ukuran yang lebih kecil dan merata daripada G-nZVI ampas teh. Perbedaan tersebut disebabkan kadar polifenol dan jenis senyawa matriks yang terkandung dalam kedua ekstrak tanaman. Semakin tinggi kadar polifenol dalam ekstrak, efektivitas senyawa polifenol sebagai *capping agent* semakin meningkat. Namun, nilai rerata ukuran material G-nZVI belum mencapai nilai di bawah 100 nm. Ukuran material yang lebih besar daripada nilai tersebut belum dapat digolongkan sebagai material nano (Baig et al., 2021).

Hasil G-nZVI yang berukuran mikro juga diperoleh pada beberapa penelitian sebelumnya. Eddy et al. (2022) menghasilkan G-nZVI ekstrak teh dengan rentang ukuran 93–301 nm, Ardakani et al. (2021) dengan ekstrak lili paris menghasilkan material dengan rerata ukuran 246 nm, dan Budi et al. (2019) dengan ekstrak cengkeh menghasilkan material dengan rentang ukuran 170–422 nm. Ukuran hasil sintesis yang melebihi 100 nm disebabkan oleh beberapa faktor, seperti suhu larutan yang rendah pada saat sintesis, pH larutan yang basa, homogenitas rendah, rasio bioreduktor terhadap prekursor yang masih rendah, dan proses pengeringan belum maksimal. Terlihat pada material hasil sintesis (Gambar 2 dan 3), terjadinya *caking* memengaruhi ukuran material yang terbaca pada instrumen PSA. Antarpartikel material saling terikat karena kehadiran senyawa matriks dan air yang belum kering sepenuhnya.

Selain karakteristik material hasil sintesis, hasil pengukuran PSA juga dipengaruhi oleh sifat pelarut. Tingkat pH, suhu, dan polaritas pelarut memengaruhi jumlah aglomerasi pada material G-nZVI. Meskipun telah dilakukan dengan metode sonikasi, preparasi larutan untuk pengukuran PSA belum maksimal karena terdapat bagian material yang mengendap pada wadah larutan. Hal yang sama dilaporkan oleh Karthika et al. (2019) pada G-nZVI alga biru dan Machado et al. (2013) pada G-nZVI ekstrak ceri. Oleh karena itu, hasil pengukuran PSA dapat berbeda jika dibandingkan pencitraan ukuran material secara langsung, seperti TEM ataupun SEM. Ardakani et al. (2021) melaporkan ukuran hasil material G-nZVI ekstrak lili lebih kecil daripada 100 nm melalui pencitraan TEM, sementara rerata hasil pengukuran dengan instrumen PSA sebesar 246 nm.

Pengukuran potensial zeta (ZP) berguna menentukan kestabilan material G-nZVI dalam pelarut air. Terlihat pada Gambar 11 puncak ZP G-nZVI ampas teh sebesar $-41,9$ mV dan G-nZVI kulit delima sebesar $-31,1$ mV. Nilai ZP yang negatif disebabkan oleh kehadiran atom oksigen. Atom oksigen pada gugus OH terdapat dalam struktur senyawa polifenol yang berperan sebagai *capping agent*. Partikel nano bersifat stabil jika memiliki nilai ZP lebih kecil daripada -30 mV atau lebih besar daripada $+30$ mV. Partikel nano akan saling tolak menolak saat memiliki muatan permukaan yang sama satu sama lain. Interaksi sterik tersebut membentuk ruang hampa antar partikel dan mencegah terjadinya aglomerasi (Nayak et al., 2016). Hal ini mengindikasikan bahwa kedua material bersifat sebagai suspensi koloid yang stabil dalam pelarut air.

Degradasi BOT oleh G-nZVI Kulit Delima

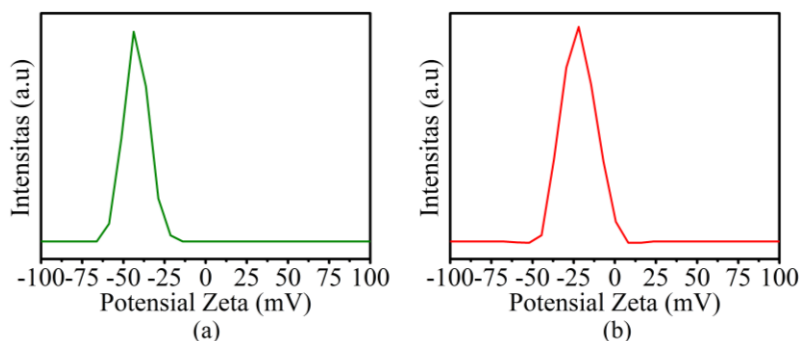
Bahan organik terlarut diartikan sebagai kumpulan senyawa kompleks organik yang sedang maupun telah mengalami dekomposisi, humifikasi, mineralisasi, termasuk mikroba

heterotrofik dan ototrofik yang terlibat (Utami dan Wulandari, 2020). Degradasi bahan organik oleh nZVI melalui reaksi oksidasi lanjutan (AOPs) Fenton (Ansari et al., 2021). Proses ini melibatkan redoks antara inti (Fe^0) sebagai anoda dan senyawa oksidator (H_2 dalam suasana anaerob dan O_2 dalam suasana aerob) sebagai katoda (Litter dan Slodowicz, 2017). Degradasi bahan organik pada penelitian kali ini terfokus pada air dengan kondisi aerobik. Berbagai macam reaksi dapat terjadi pada nZVI (Gambar 12). Reaksi diawali saat Fe^0 berkontak dengan O_2 dan ion H^+ membentuk Fe^{2+} dan H_2O_2 . Reaksi ini berjalan spontan dengan nilai potensial sel (E^0) sebesar +1,67 V (Tarekegn et al., 2021). Senyawa H_2O_2 bereaksi lebih lanjut dengan Fe^{2+} membentuk Fe^{3+} , radikal hidroksida ($\text{OH}\cdot$), dan basa (OH^-) (Galdames et al., 2020). Radikal OH kemudian bereaksi dengan bahan organik meliputi proses oksidasi, pemutusan ikatan C–C, dan transfer hidrogen hingga mengalami degradasi (Azizi et al., 2017).

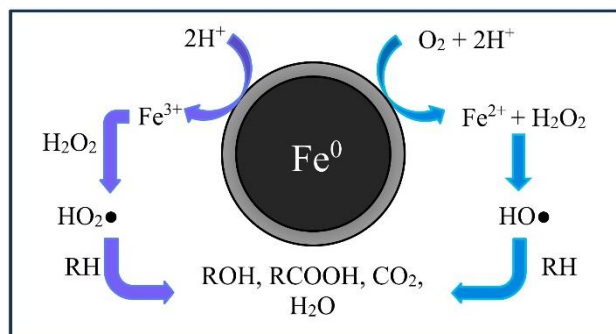
Nilai BOT dapat dinyatakan dengan variabel *total organic carbon* (TOC), *biological oxygen demand* (BOD), dan *chemical oxygen demand* (COD). Indikator COD dipilih pada penelitian kali ini karena menggunakan instrumen yang sederhana dan mampu mengukur semua bahan organik terlarut dalam sampel air. Uji COD menyatakan jumlah oksigen yang digunakan oleh oksidator kimia ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ atau KMnO_4) untuk mengoksidasi semua BOT dalam sampel (Darwish et al., 2021). Uji ini menggunakan reagen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebagai oksidator dan H_2SO_4 sebagai pemberi suasana asam. Pemanasan dengan instrumen refluks dapat mempercepat laju reaksi. Selama proses redoks, warna larutan

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang berwarna jingga kemerahan (Cr^{6+}) direduksi menjadi jingga pekat hingga hijau (Cr^{3+}). Besarnya perubahan warna tersebut diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm (Ramadani et al., 2021). Semakin tinggi absorbansi yang terukur, semakin banyak jumlah BOT yang dioksidasi oleh $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

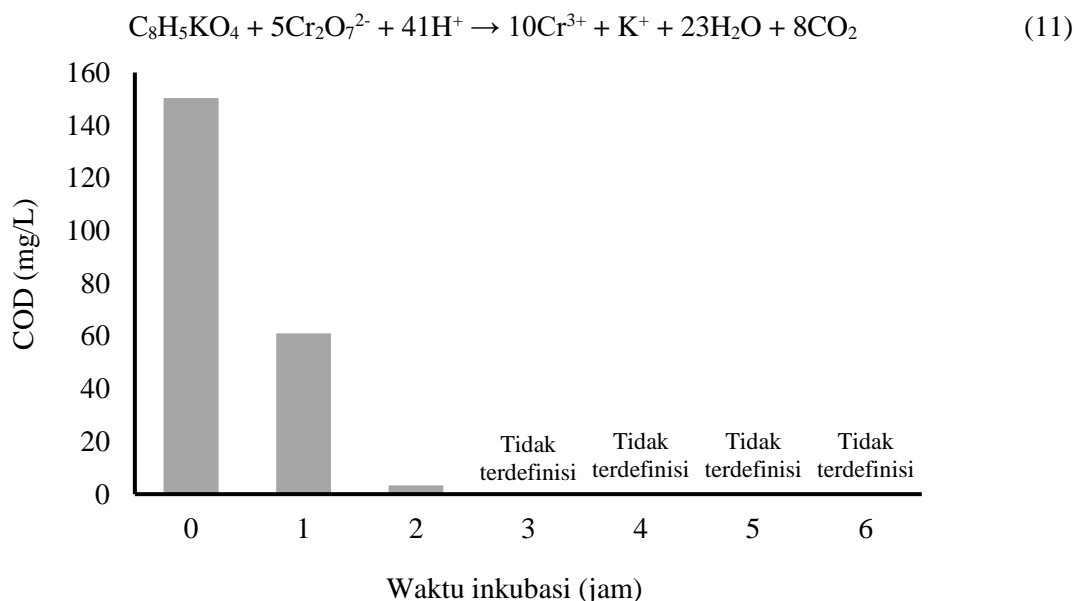
Uji degradasi COD dilakukan dengan metode inkubasi selama enam jam dan nilai degradasi diukur setiap satu jam dengan persamaan regresi dari larutan standar. Larutan standar dibentuk dari KHP karena dapat dioksidasi secara keseluruhan oleh $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Persamaan 11). Persamaan regresi kurva $y = 0,00006x + 0,0328$ diperoleh dengan R^2 sebesar 0,9913. Degradasi COD sampel oleh G-nZVI kulit delima terlihat pada Gambar 13. Nilai COD awal pada larutan sampel (air waduk) sebesar 150 mg/L. Nilai ini lebih besar daripada batas maksimum yang ditetapkan oleh Kemenkes RI (2017) sebagai air sanitasi, yakni 10 mg/L melalui uji COD. Secara keseluruhan, nilai COD menurun semakin lama waktu inkubasi. Puncak efektivitas COD dicapai pada dua jam inkubasi, yakni sebesar 98%. Nilai tersebut lebih besar dibandingkan G-nZVI ekstrak teh yang dilaporkan Mahmoud et al. (2020), yakni sebesar 89% dalam dua jam inkubasi. Selama terjadinya proses degradasi, pH larutan menjadi semakin asam akibat hasil samping oksidasi berupa ion H^+ (Sari et al., 2022). Oleh karena itu, pH larutan perlu dikontrol secara berkala berkisar antara 7–8 sehingga reaksi fenton dapat berjalan lebih maksimal Karam et al. (2020). Selain tingkat pH, persentase degradasi juga dipengaruhi oleh dosis, suhu, dan kehadiran polutan dalam sampel uji.



Gambar 11. Potensial Zeta (a) G-nZVI Ampas Teh dan (b) G-nZVI Kulit Delima



Gambar 12. Reaksi Fenton pada nZVI (Litter dan Slodowicz, 2017)



Gambar 13. Kurva Degradasi COD oleh G-nZVI Kulit Delima

Nilai BOT secara teori tidak dapat bernilai negatif, namun nilai COD pada inkubasi 3–6 jam mencapai -100 mg/L. Nilai yang tidak terdefinisi tersebut disebabkan oleh beberapa faktor, seperti polutan yang terdapat dalam sampel uji dan bias pengukuran saat menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Terdapat endapan yang terbentuk di dalam larutan setelah pemanasan dengan refluks. Endapan tersebut diprediksi merupakan hasil reaksi antara $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ dengan senyawa matriks dalam sampel air. Sampel uji diambil dari air lingkungan yang tidak menutup kemungkinan terdapatnya logam-logam terlarut. Oksidator $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ mampu bereaksi dengan AgNO_3 (yang terlarut dalam air dan tidak berwarna) menghasilkan Ag_2CrO_4 berupa endapan merah (Shen et al., 2016). Berkurangnya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ yang terlarut dalam medium reaksi menyebabkan kepekatan warna larutan menjadi lebih rendah daripada standar COD 0 mg/L. Kehadiran AgNO_3 tersebut menghasilkan nilai COD yang terukur

lebih kecil daripada yang seharusnya. Galat pengukuran dapat terjadi karena preparasi larutan yang kurang tepat sebelum pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran COD dengan metode titrasi ferro amonium sulfat dapat mengantisipasi bias pengukuran yang terjadi pada spektrofotometer UV-Vis.

KESIMPULAN

Sintesis material nZVI telah berhasil dilakukan dengan reduktor NaBH_4 (C-nZVI), polifenol dari ampas teh dan kulit delima (G-nZVI). Berdasarkan nilai E_g , hasil sintesis C-nZVI telah memiliki ukuran yang nano. Fase kristal yang belum terlihat jelas pada spektrum XRD diakibatkan reaktivitas material yang tidak stabil dan pengeringan yang belum maksimal. Kedua material G-nZVI memperlihatkan sifat fisik dan fase kristal yang sama. Ukuran material

yang lebih besar daripada 100 nm berdasarkan hasil pengukuran PSA disebabkan proses pengeringan dan preparasi yang belum maksimal. Sebaran dan rerata ukuran partikel G-nZVI kulit delima lebih merata dan lebih kecil dibandingkan G-nZVI ampas teh. Struktur material yang amorf menyebabkan spektrum XRD belum memperlihatkan fase kristal inti yang jelas pada kedua material. Degradasi optimum COD oleh material G-nZVI kulit delima dicapai setelah dua jam inkubasi, yakni sebesar 98%. Nilai COD yang tidak terdefinisi perlu diperiksa dan diukur ulang dengan metode titrasi ferro ammonium sulfat.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdelfatah, A. M., Fawzy, M., Eltaweil, A. S., & El-Khouly, M. E. (2021). Green synthesis of nano-zero-valent iron using *Ricinus Communis* seeds extract: Characterization and application in the treatment of methylene blue-polluted water. *ACS Omega*, 6(39), 25397–25411. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03355>
- Akhtar, M. S., Panwar, J., & Yun, Y.-S. (2013). Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(6), 591–602. <https://doi.org/10.1021/sc300118u>
- Al Kindi, G. Y., Hassan, A. K., Yahya, D. G., & Alhaidri, H. A. (2021). The nanoparticles zero-valent synthesis by black tea extract to remove rb 238 using synthetic and natural wastewater by packed bed reactor. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 779(1), 1–12. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/779/1/012092>
- Aneklaphakij, C., Saigo, T., Watanabe, M., Naake, T., Fernie, A. R., Bunsupa, S., Satitpatipan, V., & Tohge, T. (2021). Diversity of chemical structures and biosynthesis of polyphenols in nut-bearing species. *Frontiers in Plant Science*, 12. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.642581>
- Ansari, A., Siddiqui, V. U., Akram, Md. K., Siddiqi, W. A., Khan, A., Al-Romaizan, A. N., Hussein, M. A., & Puttegowda, M. (2021). Synthesis of atmospherically stable zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the efficient catalytic treatment of high-strength domestic wastewater. *Catalysts*, 12(1), 26. <https://doi.org/10.3390/catal12010026>
- Ardakani, L. S., Alimardani, V., Tamaddon, A. M., Amani, A. M., & Taghizadeh, S. (2021). Green synthesis of iron-based nanoparticles using *Chlorophytum comosum* leaf extract: Methyl orange dye degradation and antimicrobial properties. *Heliyon*, 7(2), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06159>
- Azizi, A., Abouseoud, M., & Amrane, A. (2017). Phenol removal by a sequential combined fenton-enzymatic process. *Nature Environment and Pollution Technology*, 16(1), 321–330.
- Bagbi, Y., Sarswat, A., Tiwari, S., Mohan, D., Pandey, A., & Solanki, P. R. (2017). Synthesis of l-cysteine stabilized zero-valent iron (nZVI) nanoparticles for lead remediation from water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 7, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.11.008>
- Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Bajpai, S. K., & Jain, A. (2010). Removal of copper(II) from aqueous solution using spent tea leaves (STL) as a potential sorbent. *Water SA*, 36(3), 221–228.
- [BPS] Badan Pusat Statistik. (2021). *Produksi Teh Nasional Meningkat 20,3% pada 2021*. <https://databoks.katadata.co.id/datapublish/2022/04/04/produksi-teh-nasional-meningkat-203-pada-2021>
- Brza, M. A., Aziz, S. B., Anuar, H., Ali, F., Dannoun, E. M. A., Mohammed, S. J., Abdulwahid, R. T., & Al-Zangana, S. (2020). Tea from the drinking to the synthesis of metal complexes and fabrication of PVA based polymer composites with controlled optical band gap. *Scientific Reports*, 10(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75138-x>
- Budi, S., Yusmaniar, Afida, I., Anugerah, Y. D., & Mahmud, A. (2019). Green preparation of

- nanoscale zero-valent iron using clove extracts as adsorbent for lead removal. *Journal of Physics: Conference Series*, 1153, 1–6. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1153/1/012077>
- Çam, M., & İçyer, N. C. (2015). Phenolics of pomegranate peels: Extraction optimization by central composite design and alpha glucosidase inhibition potentials. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3), 1489–1497. <https://doi.org/10.1007/s13197-013-1148-y>
- Chen, Q., Ma, C., Duan, W., Lang, D., & Pan, B. (2020). Coupling adsorption and degradation in p-nitrophenol removal by biochars. *Journal of Cleaner Production*, 271, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122550>
- Clayton, G. E., Thorn, R. M. S., & Reynolds, D. M. (2019). Comparison of trihalomethane formation using chlorine-based disinfectants within a model system; Applications within point-of-use drinking water treatment. *Frontiers in Environmental Science*, 7, 1–13. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00035>
- Curcio, G. M., Limonti, C., Siciliano, A., & Kabdaşlı, I. (2022). Nitrate removal by zero-valent metals: A comprehensive review. *Sustainability*, 14(8), 1–36. <https://doi.org/10.3390/su14084500>
- Daniyati, R., Zharvan, V., Ichsan, N., Hadi Pramono, Y., & Yudoyono, G. (2015). Penentuan energi celah pita optik film TiO₂ menggunakan metode *tauc plot*. *Prosiding Seminar Sains dan Teknologi*, 1–5.
- Darwish, E. R., Moalla, S. M. N., Hosny, N. M., Amin, A. S., Martin, H. B., & Kalil, H. (2021). Fast and reliable determination of organic compounds in washing water samples using electrochemical-based measurements of chemical oxygen demand. *LUME*, 10(5), 235–240.
- Eddy, D. R., Nursyamsiah, D., Permana, M. D., Solihudin, Noviyanti, A. R., & Rahayu, I. (2022). Green production of zero-valent iron (ZVI) using tea-leaf extracts for fenton degradation of mixed rhodamine b and methyl orange dyes. *Materials*, 15(1), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma15010332>
- Erkan, M., & Dogan, A. (2018). Pomegranate/roma— *Punica granatum*. Dalam *Exotic Fruits* (hlm. 355–361). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803138-4.00049-6>
- Febriana, E., Tamrin, T. R., & Faradillah, F. (2021). Analisis kadar polifenol dan aktivitas antioksidan yang terdapat pada ekstrak buah : Studi kepustakaan. *Edible: Jurnal Penelitian Ilmu-ilmu Teknologi Pangan*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.32502/jedbv.v8i1.3446>
- Galdames, A., Ruiz-Rubio, L., Orueta, M., Sánchez-Arzalluz, M., & Vilas-Vilela, J. L. (2020). Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(16), 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17165817>
- Gopal, G., KVG, R., M, S., J, L. A. A., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2020). Green synthesized Fe/Pd and in-situ Bentonite-Fe/Pd composite for efficient tetracycline removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104126>
- Hamzah, F., & Manaf, A. A. A. (2019). The significance of ‘Nila’ in malay foundation myths: A study of sri nila pahlawan. *Journal of Visual Art and Design*, 11(2), 105–118. <https://doi.org/10.5614/j.vad.2019.11.2.3>
- Hamzezadeh, A., Fazlzadeh, M., Rahmani, K., & Poureshgh, Y. (2021). A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (nZVI) using walnut green skin: Characterisation, catalytic degradation and toxicity studies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(18), 1–17. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1957463>
- Jeyasundari, J., Praba, P. S., Jacob, A. B. Y., Vasantha, V. S., & Shanmugaiah, V. (2017). Green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles from the leaf extract of *Psidium Guajava* plant and their antibacterial activity. *Chem Sci Rev Lett*, 6(22), 1244 – 1252.
- Kaderides, K., Papaoikonomou, L., Serafim, M., & Goula, A. M. (2019). Microwave-assisted

- extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 137, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.01.006>
- Karam, A., Zaher, K., & Mahmoud, A. S. (2020). Comparative studies of using nano zerovalent iron, activated carbon, and green synthesized nano zerovalent iron for textile wastewater color removal using artificial intelligence, regression analysis, adsorption isotherm, and kinetic studies. *Air, Soil and Water Research*, 13, 1–19. <https://doi.org/10.1177/1178622120908273>
- Karthika, S., Lakshmanan, A., & Rajkishore, S. K. (2019). The green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles using azolla and blue green algal systems. *International Journal of Agricultural Science and Research (IJASR)*, 9(4), 1–8.
- [Kemenkes RI] Kementerian Kesehatan Republik Indonesia. (2017). *Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 32 Tahun 2017*.
- Khin, M. M., Nair, A. S., Babu, V. J., Murugan, R., & Ramakrishna, S. (2012). A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science*, 5(8), 1–35. <https://doi.org/10.1039/c2ee21818f>
- Kodikara, J., Gunawardana, B., Jayaweera, M., Sudasinghe, M., & Manatunge, J. (2020). Nitrate removal in potable groundwater by nano zerovalent iron under oxic conditions. *Water Practice and Technology*, 15(4), 1126–1143. <https://doi.org/10.2166/wpt.2020.086>
- Kokabi, M., & Nejad Ebrahimi, S. (2020). Polyphenol enriched extract of pomegranate peel; A novel precursor for the biosynthesis of zinc oxide nanoparticles and application in sunscreens. *Pharmaceutical Sciences*, 27(1), 102–110. <https://doi.org/10.34172/PS.2020.56>
- Litter, M. I., & Slodowicz, M. (2017). An overview on heterogeneous fenton and photofenton reactions using zerovalent iron materials. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 20(1), 1–19. <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0164>
- Liu, A., Liu, J., Han, J., & Zhang, W. (2017). Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070>
- Lu, P., Wang, X., Tang, Y., Ding, A., Yang, H., Guo, J., Cui, Y., & Ling, C. (2020). Granular activated carbon assisted nitrate-dependent anaerobic methane oxidation-membrane bioreactor: Strengthening effect and mechanisms. *Environment International*, 138, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105675>
- Luis Alexandre-Tudo, J., & du Toit, W. (2019). The role of uv-visible spectroscopy for phenolic compounds quantification in winemaking. Dalam *Frontiers and New Trends in the Science of Fermented Food and Beverages*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79550>
- Machado, S., Pacheco, J. G., Nouws, H. P. A., Albergaria, J. T., & Delerue-Matos, C. (2015). Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. *Science of The Total Environment*, 533, 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.091>
- Machado, S., Pinto, S. L., Grosso, J. P., Nouws, H. P. A., Albergaria, J. T., & Delerue-Matos, C. (2013). Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of The Total Environment*, 445–446, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>
- Mahmoud, A. S., Farag, R. S., & Elshfai, M. M. (2020). Reduction of organic matter from municipal wastewater at low cost using green synthesis nano iron extracted from black tea: Artificial intelligence with regression analysis. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(1), 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.09.001>

- Milani, G., Curci, F., Cavalluzzi, M. M., Crupi, P., Pisano, I., Lentini, G., Clodoveo, M. L., Franchini, C., & Corbo, F. (2020). Optimization of microwave-assisted extraction of antioxidants from bamboo shoots of *phyllostachys pubescens*. *Molecules*, 25(1), 1–11. <https://doi.org/10.3390/molecules25010215>
- Nayak, D., Ashe, S., Rauta, P. R., Kumari, M., & Nayak, B. (2016). Bark extract mediated green synthesis of silver nanoparticles: Evaluation of antimicrobial activity and antiproliferative response against osteosarcoma. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.022>
- Pan, X., Niu, G., & Liu, H. (2003). Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42(2), 129–133. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00037-5)
- Pasinszki, T., & Krebsz, M. (2020). Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials*, 10(5), 1–37. <https://doi.org/10.3390/nano10050917>
- Prihatini, E., Ismail, R., Sekartining Rahayu, I., Dwi Laksono, G., & Khairunissa, D. (2024). Compatibility testing of synthesized TiO₂ nanoparticles on the fast-growing wood physical properties. *Jurnal Sains Natural*, 14(2), 62–72. <https://doi.org/10.31938/jsn.v14i2.611>
- Puthukkara, P. A. R., Jose T, S., & S, D. Ial. (2021). Plant mediated synthesis of zero valent iron nanoparticles and its application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 1–77. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104569>
- Ramadani, R., Samsunar, S., & Utami, M. (2021). Analisis suhu, derajat keasaman (pH), *chemical oxygen demand* (COD), dan *biological oxygen demand* (BOD) dalam air limbah domestik di dinas lingkungan hidup Sukoharjo. *Indonesian Journal of Chemical Research*, 6(1), 12–22. <https://doi.org/10.20885/ijcr.vol6.iss1.art2>
- Salmani, M. H., Abedi, M., Mozaffari, S. A., Mahvi, A. H., Sheibani, A., & Jalili, M. (2021). Simultaneous reduction and adsorption of arsenite anions by green synthesis of iron nanoparticles using pomegranate peel extract. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19(1), 603–612. <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00631-y>
- Sangalang, R. H. (2022). Nanotechnology for clean and safe water: (A review). *Oriental Journal Of Chemistry*, 38(2), 227–237. <https://doi.org/10.13005/ojc/380202>
- Sari, D. N., Amelia, D., Ramadhon, M. D., & Tiandho, Y. (2022). Utilization of iron scrap for palm oil mill effluent treatment by fenton and foto-fenton processes. *Jurnal Sains Natural*, 12(2), 73. <https://doi.org/10.31938/jsn.v12i2.341>
- Sharma, A., Ahmad, J., & Flora, S. J. S. (2018). Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research*, 167, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>
- Shen, J., Lu, Y., Liu, J.-K., & Yang, X.-H. (2016). Photocatalytic activity of silver chromate materials by various synthesis methods. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(8), 650–659. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1110624>
- Šimkovič, K., Derco, J., & Valičková, M. (2015). Removal of selected pesticides by nano zero-valent iron. *Acta Chimica Slovaca*, 8(2), 152–155. <https://doi.org/10.1515/acs-2015-0026>
- Singh, M., Goyal, M., & Devlal, K. (2018). Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 12(4), 470–475. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1473946>
- Solomon, E. T., Robele, S., Kloos, H., & Mengistie, B. (2020). Effect of household water treatment with chlorine on diarrhea among children under the age of five years in rural areas of Dire Dawa, eastern

- Ethiopia: a cluster randomized controlled trial. *Infectious Diseases of Poverty*, 9(64), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40249-020-00680-9>
- Spirenkova, V., Bik, Y. I., Papina, T. S., Noskova, T. V., Roshchina, E. V., Tushina, A. S., & Modina, M. A. (2021). Advanced treatment of drinking water from chlorine by-products in water transport and stationary facilities. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 867(1), 1–5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/867/1/012051>
- Sulungbudi, G. T., Mujamilah, & Handayani, A. (2012). Sintesis nanopartikel magnetik *core/shell* Fe/ oksida Fe dengan metode reduksi kimia. *Jurnal Sains Materi Indonesia Indonesian*, 13(3), 182–187.
- Tarekegn, M. M., Hiruy, A. M., & Dekebo, A. H. (2021). Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+}) from aqueous solutions. *RSC Advances*, 11(30), 18539–18551. <https://doi.org/10.1039/D1RA01427G>
- Tsitsifli, S., & Kanakoudis, V. (2018). Disinfection impacts to drinking water safety—A review. *EWaS3 2018*, 603. <https://doi.org/10.3390/proceedings2110603>
- Tugiyanti, E., Susanti, E., & Hari Sulis, I. (2018). Effect of tea dregs form and different fermentation process on the nutrient, tannin, saponin, flavonoid content and antioxidant activity. *Pakistan Journal of Nutrition*, 18(1), 25–33. <https://doi.org/10.3923/pjn.2019.25.33>
- USEPA [United States Environmental Protection Agency]. (1993). *Method 410.4, Revision 2.0: The Determination of Chemical Oxygen Demand by Semi-Automated Colorimetry*.
- Utami, A. R., & Wulandari, N. K. C. (2020). Verifikasi metode pengujian *total organic carbon* (TOC) dalam air limbah kegiatan minyak dan gas dengan menggunakan TOC analyzer. *Prosiding Seminar Nasional Kimia (SNK) 2020*, 258–267.
- Venkatasamy, C., Zhao, L., Zhang, R., & Pan, Z. (2019). Pomegranate. Dalam *Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products* (hlm. 181–216). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814138-0.00008-3>
- Vijaya, G. K. (2020). Colour, wavelength and turbidity in the light of Goethe's colour studies. *Journal for General Philosophy of Science*, 51(4), 569–594. <https://doi.org/10.1007/s10838-020-09517-3>
- Wang, X., Wang, A., Ma, J., & Fu, M. (2017). Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes. *Chemosphere*, 166, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.056>
- Widyaningrum, N., & Lestari, S. (2017). Antibacterial activity of the dregs of green tea leaves (*Camellia sinensis* L.) on staphylococcus epidermidis as causes of acne. *Journal of Science and Science Education*, 1(2), 1–5.
- Wu, C., Tu, J., Liu, W., Zhang, J., Chu, S., Lu, G., Lin, Z., & Dang, Z. (2017). The double influence mechanism of pH on arsenic removal by nano zero valent iron: electrostatic interactions and the corrosion of Fe^0 . *Environmental Science: Nano*, 4(7), 1544–1552. <https://doi.org/10.1039/C7EN00240H>
- Wu, S., Yu, L., & Li, M. (2021). Preparation of nanoscale zero-valent iron and its application in coking wastewater treatment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 687(1), 1–5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/687/1/012052>
- Yashin, A. Y., Nemzer, B. V., Combet, E., & Yashin, Y. I. (2015). Determination of the chemical composition of tea by chromatographic methods: A Review. *Journal of Food Research*, 4(3), 56–88. <https://doi.org/10.5539/jfr.v4n3p56>
- Yogaswara, R. B., & Moesriati, A. (2021). Identifikasi kendala proses produksi instalasi pengolahan air minum menggunakan failure mode and effect analysis (FMEA) (Studi Kasus: PDAM Tirta Cahya Agung Kabupaten Tulungagung). *Jurnal Teknik ITS*, 10(2), 55–61.

Yu, C., Zhang, D., Dong, X., & Lin, Q. (2018). Pyrolytic behavior of a zero-valent iron biochar composite and its Cu(II) removal mechanism. *RSC Advances*, 8(59), 34151–34160.
<https://doi.org/10.1039/C8RA05676E>

Zhang, Q., Zhao, D., Feng, S., Wang, Y., Jin, J., Alsaedi, A., Hayat, T., & Chen, C. (2019). Synthesis of nanoscale zero-valent iron loaded chitosan for synergistically enhanced removal of U(VI) based on adsorption and reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, 735–743.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.109>