

## Sintesis Besi Bervalensi Nol Menggunakan Polifenol Dari Ekstrak Biji Kopi

Apriliani Puspita<sup>1, a)</sup>, Setia Budi<sup>2, b)</sup>, Fera Kurniadewi<sup>3, c)</sup>

<sup>1,2,3</sup> Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Jakarta, Jl. Pemuda No.10 Rawamangun Jakarta, Indonesia

<sup>b)</sup> [setiabudi@unj.ac.id](mailto:setiabudi@unj.ac.id)

### Informasi Artikel

Diterima pada tanggal  
0/0/19

Direvisi pada tanggal  
0/0/19

Diupload pada tanggal  
0/0/19

### Abstrak

Polifenol merupakan senyawa alam yang dapat mereduksi ion  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  menjadi  $Fe^0$  (nZVI). Penggunaan polifenol sebagai reduktor adalah alternatif untuk mengurangi sifat toksisitas dari efek samping hasil sintesis nZVI dengan reduktor  $NaBH_4$ . Penelitian ini bertujuan untuk membuktikan bahwa ekstrak bahan alam yang mengandung polifenol dapat mensintesis nZVI sedangkan ekstrak yang tidak mengandung polifenol tidak dapat mensintesis nZVI. Sintesis nZVI dilakukan dengan mencampurkan  $FeSO_4$  dengan ekstrak CGA dan ekstrak non-CGA biji kopi robusta. Hasil uji FTIR menunjukkan nZVI berhasil disintesis hanya dengan reduktor ekstrak CGA. Partikel nZVI diukur dengan PSA yang menunjukkan rata-rata ukuran partikel terkecil terbentuk pada perbandingan  $FeSO_4$ :ekstrak CGA sebesar 1:4 yang ditunjukkan dengan nilai  $D_2$  sebesar 71,96 nm.

**Kata kunci:** Besi bervalensi nol, Nanopartikel, Reduktor alami

### Abstract

Polyphenols are natural compounds that can reduce  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  ions to  $Fe^0$  (nZVI). The use of polyphenols as reductants is an alternative to reduce the toxicity of the side effects of nZVI synthesis with  $NaBH_4$  reducing agents. This study aims to prove that natural extracts containing polyphenols can synthesize nZVI while extracts that do not contain polyphenols cannot synthesize nZVI. Synthesis of nZVI was done by mixing  $FeSO_4$  with CGA extract and non-CGA extract of Robusta coffee beans. FTIR test results show that nZVI was successfully synthesized only by reducing the CGA extract. The nZVI particles were measured by PSA which showed the average smallest particle size formed at a  $FeSO_4$ : CGA extract ratio of 1: 4 which was indicated by a  $D_2$  value of 71.96 nm.

**Keywords:** Nanoparticles, natural reducing agents, Zero-dimensional iron

## 1. Pendahuluan

Besi bervalensi nol merupakan salah satu nanomaterial yang dapat digunakan untuk remediasi air tanah atau tanah yang terkontaminasi senyawa organik terklorinasi, ion logam beracun, pestisida organoklorin, pewarna organik dan berbagai senyawa organik lainnya [1]. Hal ini telah mendorong dilakukannya berbagai penelitian untuk mensintesis besi bervalensi nol baik dengan metode *top-down* [2] seperti *vacuum sputtering* [3], dekomposisi pentakarbonil besi ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) dalam pelarut organik [4] maupun dengan metode *bottom-up* misalnya melalui reaksi garam Fe(II) atau Fe(III) dengan  $\text{NaBH}_4$ . Namun, kedua metode tersebut mempunyai kelemahan. Penggunaan metode *top-down* memerlukan biaya dan peralatan khusus yang mahal sedangkan penggunaan metode *bottom-up* dapat menghasilkan gas hidrogen yang mudah terbakar selama proses sintesis [2] dan memiliki toksisitas yang tinggi dibandingkan dengan  $\text{NaBH}_4$ .

Solusi untuk menghindari efek dari penggunaan reagen  $\text{NaBH}_4$  sebagai reduktor, para peneliti telah melakukan riset terhadap berbagai macam tumbuhan dan buah-buahan untuk mengekstrak polifenol dan digunakan sebagai pengganti reduktor  $\text{NaBH}_4$ . Oleh karena itu, dalam beberapa tahun terakhir pendekatan dengan menggunakan bahan alam untuk mensintesis nZVI telah dikembangkan. Dalam pendekatan ini digunakan ekstrak bahan alam yang banyak mengandung antioksidan seperti lemon, Peterseli, sorgum, kopi dan teh hijau [5].

Ekstrak tanaman dan buah-buahan tersebut mengandung molekul dengan gugus fungsional alkohol, terutama jenis fenolik. Molekul-molekul ini dapat dimanfaatkan untuk reduksi, pembentukan senyawa besi kompleks yang stabil serta sebagai pelapis partikel agar tidak mudah teroksidasi dan tidak mudah menggumpal. Keuntungan dari penggunaan bahan alam ini adalah tidak memerlukan biaya mahal, ramah lingkungan, mudah digunakan dalam skala besar, toksisitas zat pereduksi yang digunakan lebih rendah dibandingkan dengan  $\text{NaBH}_4$ , tidak memerlukan tekanan tinggi, energi, suhu dan bahan kimia beracun [6].

Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Monalisa [7] bahwa setelah larutan  $\text{FeCl}_3$  bereaksi dengan ekstrak biji kopi yang mengandung senyawa fenolik (polifenol) maka terbentuk partikel nZVI yang sangat cepat (berwarna hitam kecoklatan) dan menunjukkan bentuk yang stabil pada partikelnya. Penelitian tersebut juga menunjukkan terjadi perubahan yang signifikan terhadap penurunan pH yang membuktikan bahwa telah terbentuknya partikel-partikel nZVI di dalamnya. Ukuran partikel nZVI yang dihasilkan dalam penelitian tersebut berkisar 100 nm dari diameter partikelnya. Senyawa polifenol dalam kopi yang dapat mereduksi ion Fe(III) dalam proses sintesis nZVI tersebut adalah asam klorogenat (*chlorogenic acid/CGA*), sehingga dapat disimpulkan bahwa CGA dalam ekstrak biji kopi tersebut dapat menjadi reduktor yang baik untuk sintesis nZVI.

Selain CGA yang terkandung dalam kopi dan dapat dijadikan reduktor untuk sintesis nZVI, masih banyak kandungan senyawa kimia yang terdapat dalam biji kopi, antara lain mineral, kafein, trigonelin, lemak, asam alifatis, oligosakarida, asam amino dan asam humat [8]. Dapat dianalogikan bahwa sisa dari hasil ekstraksi biji kopi yang sudah bebas CGA atau ekstrak *non-CGA*, mengandung senyawa kimia yang telah disebutkan sebelumnya. Hal ini menjadi landasan dalam penelitian yang dilakukan untuk mengoptimalkan sisa hasil ekstraksi tersebut untuk diuji kembali dalam proses sintesis nZVI. Namun, dalam penelitian ini digunakan juga ekstrak CGA yang sudah terbukti dapat dijadikan sebagai reduktor untuk mensintesis nZVI sehingga dapat dibandingkan apakah ekstrak *non-CGA* dari biji kopi berpotensi sebagai reduktor dalam sintesis nZVI layaknya ekstrak CGA.

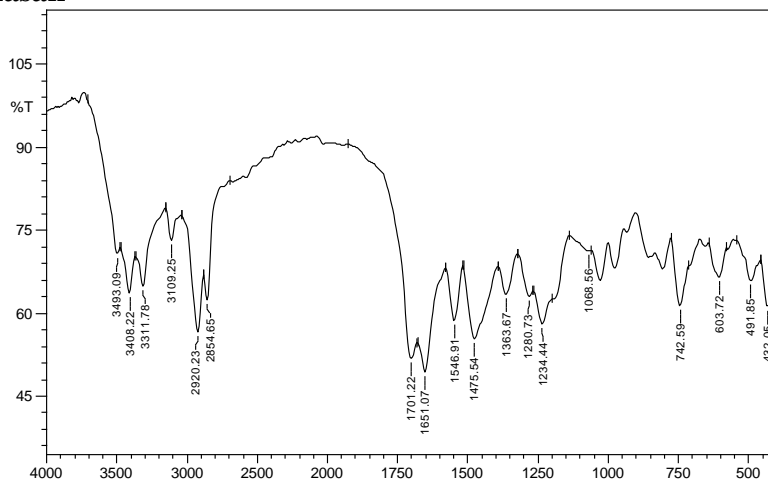
## 2. Metodologi Penelitian

Biji kopi yang digunakan dalam penelitian ini adalah biji kopi robusta (*Coffea robusta*) yang berasal dari Provinsi Lampung. Kandungan CGA dalam biji kopi robusta lebih banyak dari pada biji kopi arabika

yaitu berkisar 4,1-7,9 g/100 g (arabika) dan 6,1-11,3 g/100 g (robusta). Ekstraksi biji kopi menggunakan pelarut metanol dilakukan selama 2x24 jam pada suhu ruang yang bertujuan untuk memaksimalkan pelarut dalam mengikat senyawa-senyawa dalam biji kopi. Pemilihan metanol sebagai pelarut dalam proses maserasi dikarenakan metanol dapat melarutkan senyawa-senyawa polar dan non polar serta tidak memerlukan suhu tinggi sehingga tidak merusak senyawa yang tidak tahan terhadap panas. Hasil maserasi (fraksi metanol) dipekatkan menggunakan *rotary evaporator* pada suhu  $\pm 40$  °C sehingga diperoleh fraksi metanol pekat sebanyak 17,5685 gram. Penguapan dengan teknik tersebut dilakukan agar mendapatkan ekstrak pekat dengan cepat dan efisien karena menggunakan tekanan yang rendah. Fraksi metanol dipartisi menggunakan pelarut heksana, etil asetat dan air bertujuan untuk mengklasifikasi senyawa berdasarkan tingkat kepolarannya sesuai pelarut yang digunakan. Berdasarkan kepolarannya, senyawa CGA berada dalam fraksi air karena senyawa CGA memiliki sifat polar sehingga akan larut dalam air, sedangkan untuk senyawa lain yang tingkat kepolarannya lebih rendah dibandingkan senyawa CGA akan terlarut dalam fraksi etil asetat.

Analisa menggunakan FTIR ini bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi penyusun nZVI hasil sintesis. Pada proses sebelumnya telah dilakukan analisa FTIR terhadap ekstrak CGA yang menunjukkan bahwa adanya puncak khas senyawa CGA dalam spektrum yang diperoleh. Setelah ekstrak CGA dan ekstrak *non*-CGA diperoleh, sintesis nZVI dengan kedua ekstrak tersebut dilakukan dengan perbandingan komposisi optimum antara larutan FeSO<sub>4</sub> dan ekstrak biji kopi. Karakterisasi hasil nZVI dilakukan dengan FTIR dan PSA.

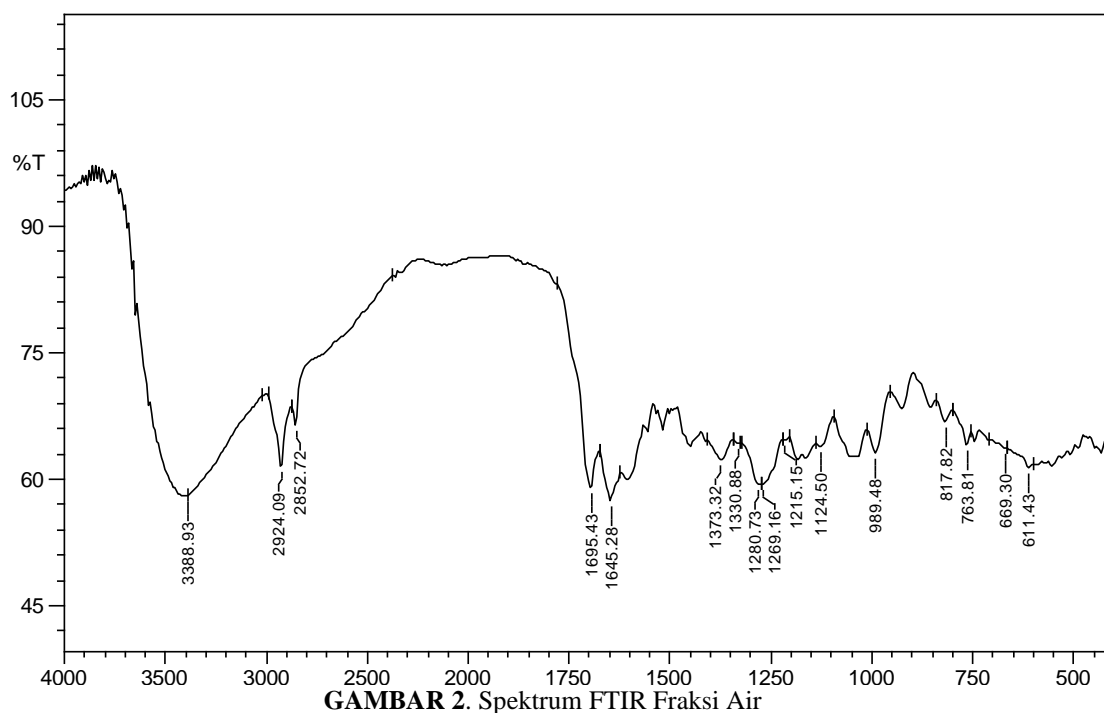
### 3. Hasil dan Pembahasan



GAMBAR 1. Spektrum FTIR Fraksi Etil Asetat

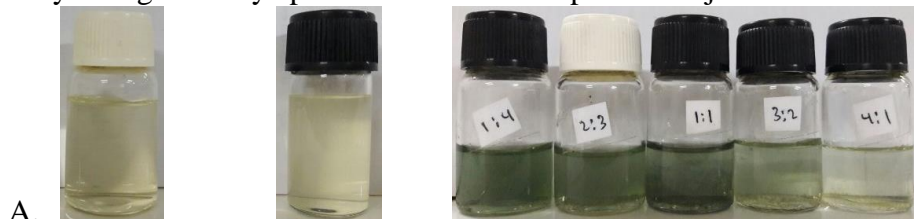
Hasil spektrum FTIR fraksi etil asetat diperoleh menggunakan instrumen IR Prestige-21 FTIR SHIMADZU dengan daerah bilangan gelombang 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Berdasarkan Gambar 1 terdapat puncak-puncak intens pada bilangan gelombang tertentu, antara lain 3504,66; 1647,21; 1402,25; 1276,88; 1126,43 dan 989,48 cm<sup>-1</sup>. Namun, dari puncak-puncak yang ditemukan tidak ada yang menunjukkan puncak khas dari senyawa CGA. Menurut Prabhu [9], puncak-puncak khas dari senyawa CGA muncul pada bilangan gelombang 3395,8 cm<sup>-1</sup> (*stretching* alkohol aromatik -OH); 3024,6 cm<sup>-1</sup> (*stretching* cincin aromatik Ar-H); 2960,1 cm<sup>-1</sup> (*stretching* CH=CH); 1217,9 cm<sup>-1</sup> (*stretching* C-O) dan 1554,1 cm<sup>-1</sup> (cincin aromatik C=C). Berdasarkan penelitian sebelumnya, ketidaksamaan puncak-puncak yang muncul dari ekstrak biji kopi yang dianalisis pada penelitian ini menunjukkan bahwa ekstrak yang dianalisa sudah tidak mengandung senyawa

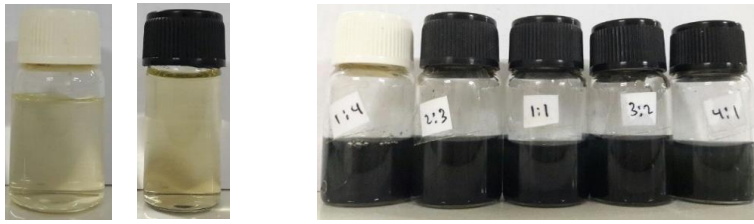
CGA (*non*-CGA). Selanjutnya, ekstrak biji kopi *non*-CGA ini diuji coba sebagai reduktor untuk sintesis nZVI.



Berdasarkan Gambar 2, spektrum FTIR fraksi air menunjukkan puncak-puncak intens pada bilangan gelombang 3388,93; 2924,09; 1251,15 dan 1645,28  $\text{cm}^{-1}$  dimana bilangan gelombang tersebut menunjukkan gugus fungsi penyusun senyawa CGA, yaitu adanya *stretching* alkohol aromatik -OH, *stretching* cincin aromatik Ar-H, *stretching* CH=CH, *stretching* C-O dan cincin aromatik -C=C-. Hasil spektrum FTIR tersebut menunjukkan bahwa adanya senyawa CGA dalam fraksi air yang dibuktikan adanya gugus fungsi penyusunnya dan dapat dikatakan bahwa fraksi air ini merupakan ekstrak CGA.

Sintesis nZVI dilakukan dengan cara mencampurkan larutan  $\text{FeSO}_4$  0,1 M dengan ekstrak CGA dan *non*-CGA biji kopi. Pencampuran ini dilakukan secara langsung dengan perbandingan komposisi  $\text{FeSO}_4$ :ekstrak biji kopi yaitu 1:4, 2:3, 1:1, 3:2 dan 4:1. Pencampuran antara  $\text{FeSO}_4$  (kuning muda) dengan ekstrak *non*-CGA (kuning muda keruh) menghasilkan suatu campuran berwarna hijau muda yang ditunjukkan pada Gambar 3A. Sedangkan, pada pencampuran dengan ekstrak CGA (oranye muda bening) menghasilkan suatu campuran berwarna hijau kehitaman yang ditunjukkan pada Gambar 3B. Perubahan warna ini menunjukkan terbentuknya nZVI, karena secara uji organoleptik nZVI dapat terlihat pembentukannya dengan adanya perubahan warna campuran menjadi kehitaman.





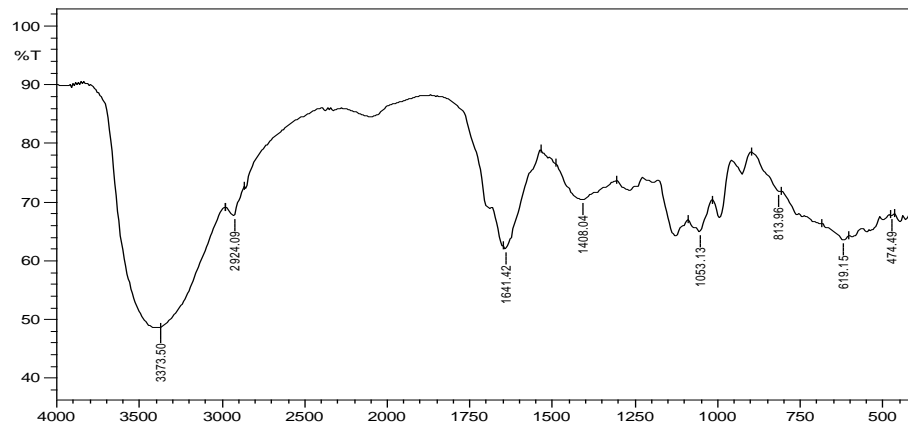
B.  
**GAMBAR 3.** FeSO<sub>4</sub>, Ekstrak *non*-CGA dan Hasil Campuran (A) dan FeSO<sub>4</sub>, Ekstrak CGA dan Hasil Campuran (B)

Selanjutnya campuran FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak CGA yang memiliki warna paling gelap, yaitu pada perbandingan 1:4 dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi penyusun senyawa tersebut.

Apabila dilihat warna yang dihasilkan dari campuran FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak CGA, campuran tersebut menunjukkan terbentuknya nZVI karena terjadi perubahan warna menjadi kehitaman.

FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak CGA yang diperoleh menunjukkan adanya perbedaan puncak-puncak serapan yang muncul. Hal ini diduga adanya puncak baru yang menunjukkan telah terbentuknya nZVI dari hasil sintesis. Spektrum FTIR yang diperoleh menunjukkan adanya puncak-puncak intens pada bilangan gelombang tertentu, yaitu 3373,50 cm<sup>-1</sup> (stretching O-H); 2924,09 cm<sup>-1</sup> (regangan alifatik C-H); 1641,42 cm<sup>-1</sup> (daerah serapan gugus fungsi C=C aromatik); 1408,04 cm<sup>-1</sup> (tumpang tindih C=O regangan); 1053,13 cm<sup>-1</sup> (gugus anorganik SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) serta 474,49 cm<sup>-1</sup>; 619,15 cm<sup>-1</sup> dan 813,96 cm<sup>-1</sup> yang masing-masing menunjukkan adanya ikatan Fe-O dari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10]. Adanya gugus fungsi O-H dan C=O mengindikasikan bahwa gugus fungsi dari biomolekul ekstrak CGA biji kopi dapat mereduksi ion Fe<sup>3+</sup> menjadi Fe<sup>0</sup> [11]. Munculnya puncak serapan yang menunjukkan adanya ikatan Fe-O merupakan hasil dari oksidasi nZVI menjadi besi oksida yang kemudian menyelimuti inti besi (Fe<sup>0</sup>). Adanya oksidasi tersebut menunjukkan bahwa telah terbentuknya nZVI dari campuran antara FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak CGA.

Hasil analisa PSA terhadap campuran FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak *non*-CGA menunjukkan distribusi ukuran partikel yang cukup besar. Ukuran partikel yang terbentuk berkisar antara 600-1300 nm dengan frekuensi hingga 99%.



**GAMBAR 4.** Spektrum FTIR dari nZVI Hasil Sintesis

Terbentuknya ukuran partikel yang besar terjadi seiring dengan semakin banyaknya komposisi FeSO<sub>4</sub> di dalamnya. Berdasarkan ukuran partikel yang terbentuk, dapat diketahui bahwa campuran bukan merupakan suatu nanopartikel karena partikel yang terbentuk ukurannya >100 nm.

Hasil analisa PSA dari campuran FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak CGA menunjukkan distribusi ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan campuran FeSO<sub>4</sub> dengan ekstrak *non*-CGA, yaitu berkisar antara 70-600 nm. Ukuran yang paling kecil didapatkan pada campuran FeSO<sub>4</sub> dan ekstrak CGA dengan perbandingan

komposisi 1:4 sebesar 71,96 nm. Berdasarkan dengan literatur yang digunakan, apabila suatu partikel menunjukkan ukuran yang lebih kecil atau kurang dari 100 nm maka partikel tersebut merupakan suatu nanopartikel [5]. Maka dapat disimpulkan bahwa ukuran partikel hasil sintesis ini menunjukkan bahwa telah terbentuk suatu nanopartikel, yaitu nZVI. Dua pendekatan berbeda dapat digunakan untuk sintesis nanomaterial, yaitu metode *top-down* dan *bottom-up*. Metode *top-down* dilakukan dengan cara memecah partikel dari yang berukuran besar menjadi lebih kecil secara mekanis seperti proses penggilingan. Sedangkan metode *bottom-up* terjadi melalui proses kimia dengan cara mereduksi ion  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^0$  dengan bantuan suatu reduktor [4]. Reduktor yang digunakan secara umum adalah  $\text{NaBH}_4$ . Namun setelah dilakukan penelitian lebih lanjut penggunaan reduktor tersebut menghasilkan gas hidrogen yang mudah terbakar dan memiliki toksisitas yang tinggi dari  $\text{NaBH}_4$  [2]. Telah dilakukan pendekatan terhadap ekstrak dari buah-buahan dan tanaman yang dijadikan sebagai reduktor dalam proses sintesis nZVI. Hasilnya didapatkan nZVI yang lebih stabil dan tidak mudah menggumpal serta tidak menimbulkan efek beracun.

Zat yang sangat mempengaruhi hasil reaksi tersebut adalah polifenol, dimana polifenol dikenal sebagai reduktor kuat dan dapat mengkelat logam aktif sehingga terbentuk kompleks yang lebih stabil dengan besi.

Proses atau ekstrak CGA yang digunakan merupakan *agent capping* yang baik karena mampu menstabilkan partikel  $\text{Fe}^0$  yang terbentuk sehingga tidak menghasilkan partikel yang menggumpal dan terbentuknya ukuran yang lebih besar.

**TABEL 1.** Ukuran Partikel nZVI

Reduktor	Perbandingan komposisi $\text{FeSO}_4$ dengan ekstrak				
	1:4	2:3	1:1	3:2	4:1
ekstrak <i>non</i> -CGA (nm)	687,5	723,1	949	1021	1288
ekstrak CGA (nm)	71,96	142,9	338	485,9	668,6

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa sintesis nZVI berhasil dilakukan dengan pencampuran antara  $\text{FeSO}_4$  dengan ekstrak CGA biji kopi robusta namun tidak berhasil dilakukan dengan pencampuran antara  $\text{FeSO}_4$  dengan ekstrak *non*-CGA. Hasil PSA menunjukkan ukuran partikel nZVI yang terbentuk paling halus pada perbandingan komposisi  $\text{FeSO}_4$  dengan ekstrak CGA 1:4, yaitu 71,96 nm.

#### Daftar Pustaka

- [1] R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, N. Kannan, *Preparation and characterization of zero valent Iron nanoparticles*, Dig. J. Nanomater. Biostructures. 6 (2011) 1771–1776. doi:10.1007/s10661-011-2213-5.
- [2] X.Q. Li, D.W. Elliott, W.X. Zhang, *Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects*, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 31 (2006) 111–122. doi:10.1080/10408430601057611.
- [3] L.T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M.M. Nielsen, S. M rup, *Structural and magnetic properties of core shell iron iron oxide nanoparticles*, J. Phys. Condens. Matter. 14 (2002) 13551–13567. doi:10.1088/0953-8984/14/49/311.
- [4] M.N.A. Karlsson, K. Deppert, B.A. Wacaser, L.S. Karlsson, J.O. Malm, *Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 80 (2005) 1579–1583. doi:10.1007/s00339-004-2987-1.
- [5] G.E. Hoag, J.B. Collins, J.L. Holcomb, J.R. Hoag, M.N. Nadagouda, R.S. Varma, *Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols*, J. Mater.

Chem. 19 (2009) 8671–8677. doi:10.1039/b909148c.

- [6] S. Senapati, A. Ahmad, M.I. Khan, M. Sastry, R. Kumar, *Extracellular biosynthesis of bimetallic Au-Ag alloy nanoparticles*, *Small*. 1 (2005) 517–520. doi:10.1002/smll.200400053.
- [7] M. Pattanayak, D. Mohapatra, P.L. Nayak, *Green Synthesis and Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles from the Leaf Extract of Coffea arabica (Coffee)*, *Am. J. Sci. Res.* 8 (2013) 184–187. doi:10.5829/idosi.aejsr.2013.8.4.1121.
- [8] A. Farah, M. Monteiro, C.M. Donangelo, S. Lafay, *Chlorogenic Acids from Green Coffee Extract are Highly Bioavailable in Humans*, *J. Nutr.* 138 (2008) 2309–2315. doi:10.3945/jn.108.095554.Federal.
- [9] K. Prabhu, P.K. Karar, S. Hemalatha, K. Ponnudurai, *Isolation of chlorogenic acid from the stems of Viburnum coriaceum Blume*, *Der Pharm. Sin.* 2 (2011) 87–92.
- [10] S. Liu, Z. Xu, T. Sun, W. Zhao, X. Wu, Z. Ma, X. Zhang, J. He, C. Chen, *Polymer-Templated Electrodeposition of Ag Nanosheets Assemblies Array as Reproducible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 4608–4614. doi:10.1166/jnn.2014.9036.
- [11] I. Nurillah, I. Raya, Maming, *Sintesis Nanopartikel Fe Menggunakan Bioreduktor Ekstrak Fitoplankton Spirulina platensis*, *Ind. J. Chem. Res.* 3 (2016) 277–282.