

KINETICS STUDIES OF CIPROFLOXACIN WASTE DEGRADATION USING TiO₂ NANOTUBES FROM THE ANODIZATION PROCESS

Indar Kustiningsih^{1*}, Berliana Tristati Putri¹, Martina Reza Putri¹, Teguh Kurniawan, Denni Kartika Sari¹, Muhammad Triyogo Adiwibowo¹, Slamet²

¹ Department of Chemical Engineering, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon, Indonesia

² Department of Chemical Engineering, Universitas Indonesia, Depok, Indonesia

E-mail: * indar.kustiningsih@untirta.ac.id

Received: 13 Juni 2023. Accepted: 30 November 2023. Published: 20 Desember 2023

DOI: 10.30870/educhemia.v8i2.23963

Abstract: Antibiotic waste in water bodies is extremely hazardous since it may harm ecosystems and alter the genetic code of normal bacteria, resulting in bacterial resistance. Ciprofloxacin (CIP) is one of the antibiotics that can be an environmental challenge if it accumulates in certain quantities. The process that can be used to eliminate CIP waste from water is the photocatalysis process. This work aimed to study the kinetics of CIP degradation using TiO₂ nanotubes (TNTAs) from the anodization process. TNTAs with varying water contents and voltages are produced during the anodization process. TNTAs are synthesized by anodizing organic electrolyte solutions with different voltages (40, 50, and 60 V) and water contents (20, 25, and 30%). The TNTAs are then employed in CIP waste degradation with variations in the initial pH of the waste (pH 5-8) for 3 hours. SEM and XRD were used in this investigation to characterize the catalyst. SEM results illustrate the effect of voltage and water content on the anodization process with increasing contact surface area. XRD data demonstrate the presence of anatase phase crystals produced in TNTAs. The results showed that the kinetics of the CIP degradation reaction followed order one, with the best kinetic constant attained at 8.24 hours⁻¹.

Kata kunci: Ciprofloxacin (CIP), Nanotubes, Photocatalysis, TiO₂.

Abstrak: Limbah antibiotik dalam perairan sangat berbahaya karena dapat mengganggu ekosistem dan dapat memodifikasi informasi genetik bakteri alami sehingga terjadi resistensi. Salah satu limbah antibiotik yaitu ciprofloxacin (CIP). Untuk menghilangkan limbah CIP dari perairan dapat diatasi dengan menggunakan metode fotokatalisis. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kinetika reaksi pada degradasi CIP menggunakan TiO₂ nanotubes (TNTAs) dari proses anodisasi. TNTAs diperoleh dengan berbagai kandungan air dan voltase pada proses anodisasi. Selain itu pH limbah awal terhadap degradasi limbah CIP menggunakan proses fotokatalisis. Sintesis TNTAs dilakukan dengan metode anodisasi menggunakan variasi voltase (40, 50, dan 60 V) dan kadar air (20, 25, dan 30%) dalam larutan elektrolit organik. Kemudian, TNTAs digunakan pada degradasi limbah CIP dengan variasi pH awal limbah (pH 5-8) selama 3 jam. Karakterisasi katalis yang dilakukan pada penelitian ini adalah SEM, dan

XRD. Hasil SEM menunjukkan adanya pengaruh voltase dan kadar air pada proses anodisasi dimana semakin meningkat maka luas permukaan kontak yang dihasilkan semakin besar. Hasil XRD menunjukkan adanya kristal fase anatase yang terbentuk pada TNTAs. Hasil penelitian menunjukkan kinetika reaksi degradasi CIP mengikuti orde satu dengan konstanta kinetika terbaik diperoleh $8,24 \text{ jam}^{-1}$.

Kata kunci: Ciprofloxacin (CIP), *Nanotubes*, Fotokatalisis, TiO_2 .

PENDAHULUAN

Selama beberapa dekade terakhir, pertumbuhan industrialisasi di seluruh dunia telah menghasilkan peningkatan kuantitas air limbah yang mengandung polutan organik dan anorganik tingkat tinggi. Industri farmasi merupakan salah satu kontributor utama penghasil limbah beracun dan berbahaya. Pesatnya pertumbuhan populasi secara besar-besaran mempengaruhi produksi produk farmasi dan perawatan kesehatan karena penggunaan yang terus-menerus dan menyebabkan penyebarannya yang semakin luas. Salah satu limbah farmasi yang dihasilkan yaitu antibiotik. Peningkatan jumlah limbah antibiotik telah terdeteksi di beberapa lingkungan perairan sebagai masalah yang muncul dalam beberapa tahun terakhir, seperti pada air permukaan oleh eksresi manusia dan hewan, air tanah, limbah dari rumah sakit, dan air limbah dari pabrik (Xi, hu et al., 2020). Antibiotik banyak digunakan sebagai kebutuhan dasar akan kesehatan manusia yang memiliki fungsi untuk menghambat atau menghentikan

pertumbuhan mikroorganisme. Namun, antibiotik yang masuk ke lingkungan menyebabkan bakteri resisten antibiotik meningkat sehingga terjadi peningkatan resistensi gen (Bhattacharya et al., 2019). Di antara berbagai antibiotik, ciprofloxacin (CIP) termasuk antibiotik fluoroquinolone yang terkenal, yang telah digunakan untuk mengobati infeksi bakteri.

Ciprofloxacin (CIP), 1-cyclopropyl-6-fluoro-7-(1-piperazinyl)-1,4-dihydro-4-oxo-quinoline-3-carboxylic acid, adalah salah satu jenis antibiotik yang tergolong ke dalam fluoroquinolone dan efektif dalam mengobati berbagai macam infeksi seperti mengobati infeksi pada kulit, saluran kemih, dan lainnya (Zeng et al., 2019). Dalam CIP, interaksi fluor C6 dan piperazine C7 menunjukkan peningkatan aktivitas antibakteri Gram-negatif dan Gram-positif (Xi, hu et al., 2020). CIP yang masuk ke lingkungan menyebabkan terganggunya makhluk hidup mengganggu keseimbangan ekologis. Banyak bakteri termasuk *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus*

aureus, dan *Klebsiella pneumoniae* diidentifikasi sebagai resistensi CIP (Xi, hu et al., 2020). Penelitian telah menunjukkan bahwa 45-62% dari dosis pemberian yang tidak dimetabolisme dikeluarkan melalui urin atau feses dan masuk ke lingkungan melalui limbah, pencucian tempat pembuangan sampah, limbah farmasi, pemanfaatan lumpur limbah sebagai pupuk kandang atau pertanian, dan lainnya (Bhattacharya et al., 2019). Hal tersebut bahkan terjadi pada limbah antibiotik dalam konsentrasi rendah dengan ambang batas ≤ 1 ppm (Kurniawan & Mariadi, 2019). Oleh karena itu, untuk menghindari dampaknya negatif tersebut maka keberadaan senyawa CIP perlu dihilangkan dari perairan.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengurangi pencemaran limbah dari lingkungan diantaranya yaitu proses ozonasi (Zuhaela et al., 2020), metode nanofiltrasi (Meng et al., 2021), *reverse osmosis* (Wei et al., 2021), absorpsi (Samadi et al., 2019), membran ultrafiltrasi (Bhattacharya et al., 2019b). Namun teknologi tersebut memiliki beberapa kekurangan diantaranya biaya mahal, polusi sekunder dapat mudah terjadi, konsumsi energinya yang cukup tinggi, efisiensi rendah, dan dapat diaplikasikan hanya pada limbah tertentu (Kustiningsih

et al., 2021). Metode pengolahan limbah yang cenderung baru dan menarik banyak perhatian yaitu metode fotokatalisis. Kelebihan proses fotokatalisis yaitu ramah lingkungan, hemat energi, dan ekonomis dikarenakan hanya menggunakan katalis berbahan semikonduktor dan energi foton (Wildan et al., 2016). Salah satu semikonduktor yang digunakan pada proses fotokatalisis adalah TiO₂. TiO₂ mampu mendegradasi bahan organik dengan baik karena memiliki luas permukaan yang lebih tinggi (Prastiwi et al., 2017). Namun, fotokatalis TiO₂ memiliki kekurangan diantaranya yaitu memiliki energi *band gap* yang lebar dan mudah terjadi rekombinasi pasangan elektron dan lubang.

Dalam meningkatkan luas permukaan TiO₂, diantaranya dengan modifikasi morfologi menjadi bentuk *nanotubes*, *nanorods* (Wildan et al., 2016), dan *nanowires* (Kustiningsih et al., 2018). Morfologi *nanotubes* merupakan bentuk morfologi dari TiO₂ memiliki efektifitas fotokatalisis yang lebih baik (Kustiningsih et al., 2021). Bentuk *nanotubes* dapat diproduksi antara lain dengan metode hidrotermal, metode template dan anodisasi (Kustiningsih et al., 2021). Akan tetapi, metode hidrotermal dan metode template mempunyai kelemahan

yaitu waktu sintesis yang relatif lama dan memerlukan kondisi operasi pada tekanan dan suhu tinggi serta sulit untuk mendapatkan ukuran yang seragam (Kustiningsih et al., 2021). Proses anodisasi mempunyai kelebihan yaitu skala *nanotubes* yang dihasilkan dapat dikontrol, menghasilkan *nanotubes* yang tersusun rapi, fisibel untuk aplikasi yang luas dan menghasilkan luas permukaan fotokatalis dengan performa yang sangat signifikan. Proses anodisasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya pengaruh potensial anodisasi, konsentrasi larutan elektrolit (kandungan air), pH, waktu anodisasi, konsentrasi ion Flor (F^-), jenis pengadukan, dan suhu (Kustiningsih et al., 2021). Namun, dari pengaruh voltase dan kadar air tersebut masih jarang dilakukan pengujian kineika reaksi TNTAs pada aplikasi degradasi limbah CIP. Oleh karena itu, riset ini akan membahas dua faktor diantaranya yaitu pengaruh potensial anodisasi dan konsentrasi larutan elektrolit (kandungan air) untuk menentukan kondisi terbaik pada keduanya.

METODE

Sintesis TNTAs

Sintesis TNTAs dilakukan menggunakan metode anodisasi dengan merujuk penelitian dari Kustiningsih et

al., (2020). Langkah awal yaitu meratakan permukaan plat Ti dengan menggunakan amplas. Lalu, dilakukan *etching* pada plat Ti dengan ukuran 8 cm x 2 cm menggunakan larutan yang mengandung 18 ml akuades, 3 ml HF 40% dan 9 ml HNO_3 65% selama 2 menit, hal ini untuk melarutkan pengotor dari oksida-oksida yang tidak bisa dihilangkan dengan akuades sehingga masih menempel pada plat Ti. Dengan perlakuan tersebut diperoleh permukaan plat Ti dengan tingkat kemurniannya menjadi semakin tinggi. Setelah itu, mensionikasi plat Ti dengan akuades, dikeringkan pada suhu ruang.

Proses anodisasi diawali dengan membuat larutan elektrolit dengan komposisi NH_4F (0.5 % wt), akuades 20% wt, dan gliserol 79.5% wt. Proses ini berlangsung selama 2 jam dengan pengadukan magnetik di dalam wadah. Pengadukan dilakukan dengan tujuan untuk menghomogenkan larutan elektrolit agar didapatkan TNTAs dengan ukuran yang seragam. Proses sintesis dan modifikasi TNTAs dimulai dengan menghidupkan DC *power supply* untuk mengatur voltase yang diinginkan yaitu 40V dalam waktu 2 jam. Terdapat dua buah elektroda yang digunakan dalam proses anodisasi ini yaitu elektroda platina (Pt) dengan ukuran 10 cm x 4 cm dan

ketebalan 1 mm digunakan sebagai katoda, sementara itu plat Ti sebagai anoda. Jarak yang digunakan dalam proses ini adalah 3 cm dengan mempertimbangkan ukuran reaktor dan morfologi TNTAs yang dihasilkan. Kemudian, merendam TNTAs dalam aquades dengan tujuan menghilangkan sisa-sisa larutan elektrolit pada saat proses anodisasi. Kemudian masuk kedalam proses kalsinasi dengan menggunakan furnace selama 3 jam dengan suhu 500 derajat Celsius. Setelah itu, mengulangi prosedur dengan variasi akuades 25% dan 30% pada larutan elektrolit serta variasi tegangan anodisasi 50 V dan 60 V. Kemudian, melakukan karakterisasi SEM, XRD, dan degradasi CIP.

Uji Kinerja Fotokatalis

Film TiO₂ yang disintesis kemudian digunakan untuk mendegradasi limbah CIP menggunakan proses fotokatalisis sesuai dengan penelitian sebelumnya dari Kustiningsih et al., 2020). Pertama, 1000 mL larutan CIP 10 ppm disiapkan dan pH awal limbah CIP pH 5 disesuaikan. Fotokatalis TiO₂ nanotube dan larutan CIP dimasukkan ke dalam reaktor, untuk disinari oleh 250 watt cahaya merkuri selama 3 jam. 5-10 ml sampel diambil setiap 30 menit. Mengulangi prosedur penelitian dengan variasi limbah CIP ber-

pH 6, pH 7, dan pH 8. Sampel yang telah dikumpulkan dianalisis lebih lanjut menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 278 nm.

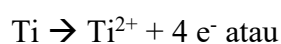
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Voltase Terhadap Morfologi TNTAs dan Uji Kinerja TNTAs

Pengaruh voltase anodisasi terhadap morfologi TNTAs menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dapat dilihat pada Gambar 1 (a), (b), (c), (d), (e), dan (f) dengan perbesaran 10.000 kali dimana menunjukkan bahwa pengaruh voltase anodisasi mempengaruhi diameter dan tinggi tube dari morfologi TNTAs. Pada Gambar 1 terlihat struktur tube-tube yang rapi, tegak dan seragam. Faktor utama terbentuknya morfologi *nanotubes* yaitu keberadaan ion fluorida (F⁻) yang berasal dari senyawa NH₄F dalam larutan elektrolit. Ion fluorida memiliki kemampuan untuk membentuk senyawa kompleks hexafluoro titanium ([TiF₆]₂). Bentuk morfologi tersebut dapat membantu dalam transpor elektron sehingga meningkatkan aktifitas fotokatalisis (Ratnawati dan Slamet, 2020). Mekanisme reaksi terbentuknya TNTAs dengan proses anodisasi pada anoda terjadi reaksi oksidasi Ti membentuk lapisan film TiO₂ oksida dari Ti menutupi permukaan

logam. Logam Titanium memiliki kereaktifan sangat tinggi terhadap O₂ sehingga dapat dihasilkan lapisan oksidan yang stabil. Pada katoda Pt, terjadi reaksi reduksi sehingga akan menghasilkan gas H₂. Kemudian, mulai muncul pori-pori kecil akibat adanya HF didalam larutan elektrolit maka lapisan oksida menjadi hilang dan berubah menjadi lapisan yang terdapat pori-pori kecil. Pori-pori kecil yang letaknya berdekatan akan terintegrasi menjadi pori-pori besar. Terciptanya pori-pori besar merupakan langkah awal untuk pembentukan tube hal ini karena tingkat keasaman tinggi pada dasar tube oleh H⁺ menyebabkan penggoresan pori maka akan semakin terbentuknya struktur tube. Pembentukan *nanotubes array* diikuti dengan bertambahnya panjang tube dan penambahan waktu akan dapat terbentuk *nanotubes array* yang sempurna (Ratnawati dan Slamet, 2020).

Pada anoda terjadi reaksi oksidasi



(1)



(2)



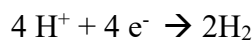
(3)

Reaksi keseluruhan menjadi:

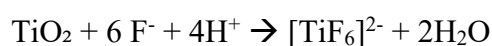


(4)

Pada Katoda terjadi reaksi reduksi

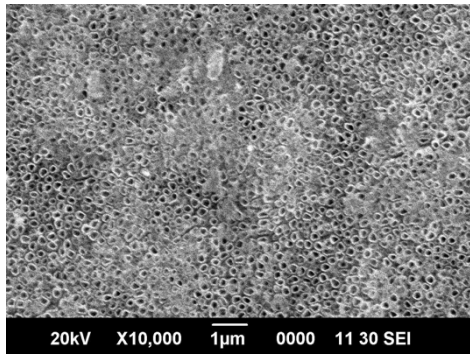


(5)

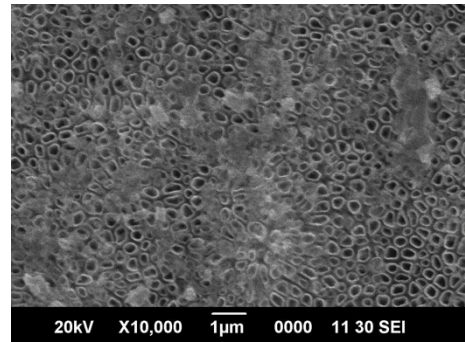


(6)

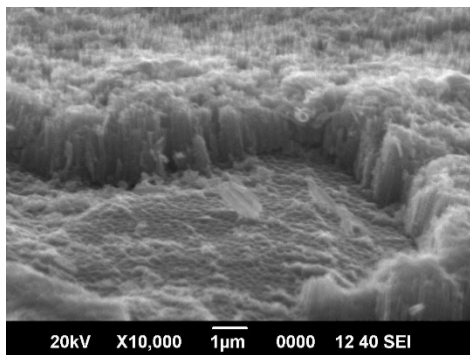
Dimensi morfologi dari pengaruh voltase anodisasi dengan perbesaran 25.000 kali dapat dianalisa menggunakan software image-J, sehingga diperoleh rata-rata ukuran diameter dan tinggi tabung untuk setiap variasi pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 menunjukkan diameter dan tinggi tube yang menghasilkan luas permukaan kontak tube lebih besar yaitu pada variasi voltase TNTAs 50 V. Berdasarkan hasil karakterisasi TNTAs dengan variasi voltase terlihat bahwa tegangan pada proses anodisasi mempengaruhi besar kecilnya diameter tube dan ketebalan lapisan film yang dihasilkan. Menurut Ratnawati dan Slamet (2020) semakin besar potensial anodisasi maka akan menaikkan oksidasi pada Ti dan disolusi kimia sehingga ukuran pada *nanotubes* semakin besar sebelum kesetimbangan tercapai yang mengakibatkan TNTAs lebih banyak menyerap foton pada saat proses degradasi dengan fotokatalisis.



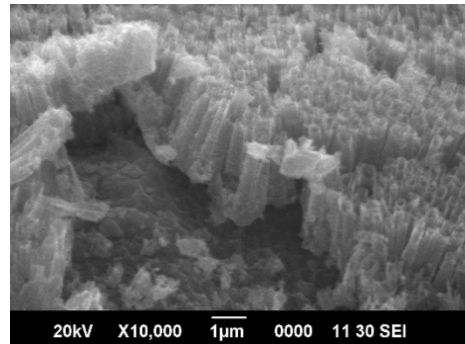
(a)



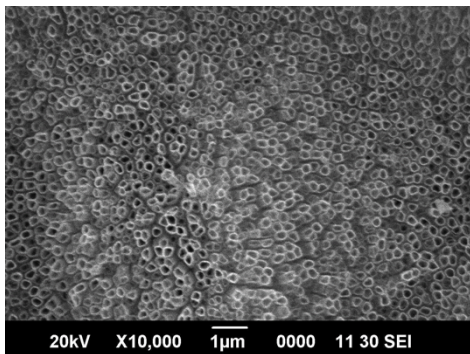
(e)



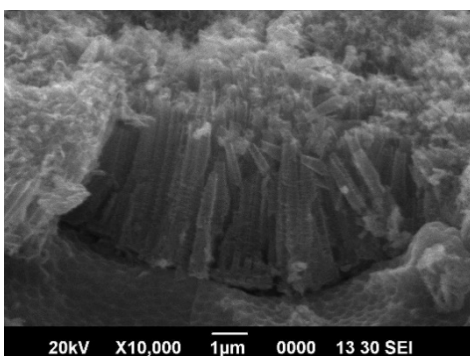
(b)



(f)



(c)



(d)

Gambar 1. Karakterisasi SEM pada Permukaan TNTAs/A (a) Variasi Voltase 40V tampak atas (b) Voltase 40V tampak samping (c) Variasi Voltase 50V tampak atas (d) Voltase 50V tampak samping (e) Variasi Voltase 60V tampak atas (f) Voltase 60V tampak samping.

Tabel 1 Dimensi dari Morfologi TNTAs Pengaruh Voltase Anodisasi Perbesaran 25.000 kali

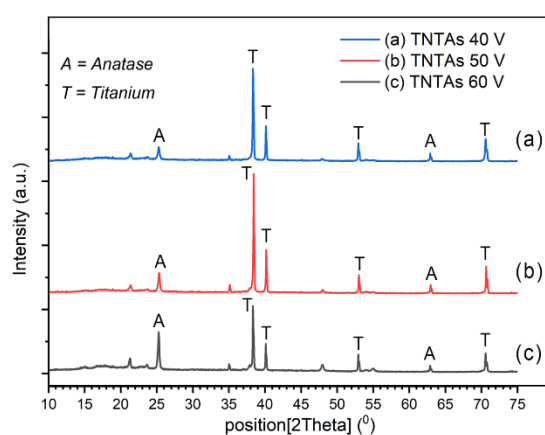
Variasi Voltase Anodisasi (V)	Diameter Tube (nm)	Tinggi Tube (µm)	Ketebalan dinding tube (µm)
40	141	1,33	35
50	195	3,21	41
60	220	1,45	28

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui fase kristal TNTAs sekaligus ukurannya. Hasil pengujian berupa pola difraksi yang terdiri dari beberapa *peak* seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Fase TNTAs pada berbagai variasi voltase

(40V, 50V, 60V) diidentifikasi sebagai anatase dan memiliki kristalinitas yang hampir sama. Tampak dari hasil uji difraksi sinar x, anatase ditunjukkan dengan lambang A dan titanium ditunjukkan dengan lambang T. Pada voltase 40 V, puncak anatase dalam grafik pengukuran XRD tampak pada sudut (2θ) yaitu $25,26^\circ$; $48,96^\circ$; dan $63,6^\circ$. Gambar 2 menunjukkan peak Ti pada sudut (2θ) yaitu $35,38^\circ$; $38,35^\circ$; $40,14^\circ$; $53,93^\circ$; dan $71,19^\circ$. Pada voltase 50 V, *peak* anatase terdapat pada sudut (2θ) yaitu $25,31^\circ$; $48,02^\circ$; dan $63,98^\circ$ dan *peak* Ti dalam grafik pengukuran XRD tampak pada sudut (2θ) yaitu $35,12^\circ$; $38,43^\circ$; $40,19^\circ$; $53,99^\circ$; dan $71,68^\circ$. Untuk voltase 60 V, *peak* anatase terdapat pada sudut (2θ) yaitu $25,22^\circ$; $43,96^\circ$; $63,60^\circ$ dan *peak* Ti pada sudut (2θ) yaitu $35,35^\circ$; $35,05^\circ$; $40,13^\circ$; $53,90^\circ$; dan $71,14^\circ$. Hasil karakterisasi XRD yang diperoleh pada penelitian ini telah sesuai dengan Standar ICDD 01-075-2546.

Puncak utama pada difraktogram dapat digunakan dalam penentuan ukuran kristal melalui pendekatan persamaan Debye-Scherrer. Analisis XRD dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal rata-rata berdasarkan persamaan Debye-Scherrer. Dimensi kristal yang terbentuk pada variasi voltase (40V, 50V, 60V) ditunjukkan pada Tabel 2.

Berdasarkan Tabel 2 menunjukkan rata-rata ukuran kristal TNTAs terbaik pada variasi TNTAs 40 V yaitu sebesar 29,2 nm. Sedangkan, pada variasi TNTAs 50 V dan 60 V berturut-turut yaitu sebesar 34,8 nm dan 36,7 nm. Dalam aplikasinya sebagai fotokatalis untuk degradasi limbah CIP, hasil yang ditunjukkan dari analisis menggunakan difraksi sinar-X ini sesuai dengan kristal yang diinginkan dalam sintesis yaitu fase kristal anatase. Fase anatase memiliki aktifitas fotokatalisis yang terbaik karena memiliki luas permukaan aktif yang besar sehingga menghasilkan fotoaktivitas yang lebih efektif (Fauzi et al., 2019)



Gambar 2. Pengaruh voltase pada proses anodisasi terhadap karakterisasi XRD pada TNTAs

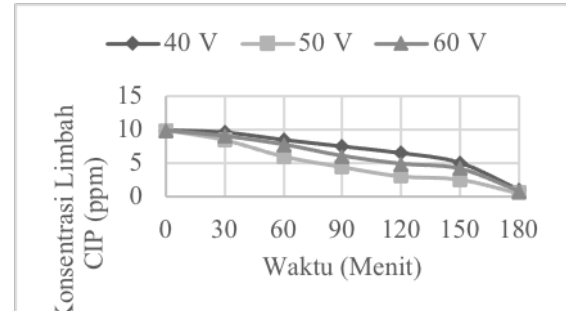
Tabel 2 Rata-Rata Ukuran Kristal Berdasarkan Uji XRD

Voltase anodisasi (V)	Rata-Rata Ukuran Kristal (nm)
40	29,2
50	34,8
60	36,7

Pengaruh voltase anodisasi TNTAs pada proses degradasi limbah CIP dilakukan dengan kadar air elektrolit dapat dilihat pada Gambar 3. Penelitian ini dilakukan dengan proses anodisasi pada variasi tegangan 40 V, 50 V, dan 60 V. Gambar 3 menunjukkan hasil degradasi CIP optimum yaitu pada saat degradasi dengan TNTAs 50 V menghasilkan persentase total CIP terdegradasi sebesar 93,04% dengan konsentrasi akhir 0,68 ppm. Sedangkan, pada degradasi dengan TNTAs 40 V dan 60 V berturut-turut menghasilkan persentase total CIP terdegradasi sebesar 90,58% dan 91,05% dengan konsentrasi akhir 0,92 ppm dan 0,88 ppm. Semakin besar potensial anodisasi mengakibatkan ukuran tube semakin besar yang menyebabkan semakin banyaknya reaksi oksidasi yang menghasilkan H⁺ (Desela Tania, 2012). Besarnya diameter dan tinggi *nanotubes* menyebabkan semakin banyak molekul CIP dan air yang masuk ke dalam tube teroksidasi oleh *hole* maupun OH yang terbentuk dari hasil eksitasi TNTAs oleh foton pada saat proses fotokatalis (Desela Tania, 2012).

Hal ini juga sesuai dengan penelitian Ratnawati dan Slamet (2020) dimana potensial anodisasi pada larutan gliserol yang optimum yaitu pada saat voltase mencapai 30-60 V. Selain itu, penelitian

lain yang menyatakan voltase 50 V merupakan voltase optimum dalam mendegradasi limbah telah dilakukan oleh Kustiningsih et al. (2020)

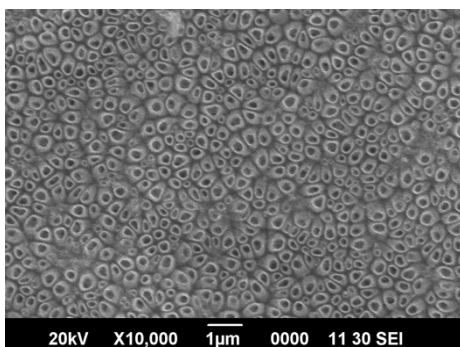


Gambar 3. Pengaruh Voltase Anodisasi TNTAs terhadap hasil degradasi CIP (Kadar Air 25%, pH 5, & Konsentrasi limbah CIP 10 ppm)

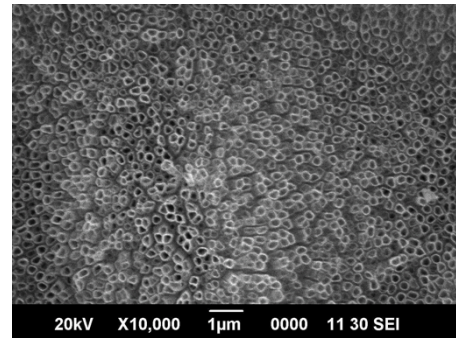
Pengaruh Persen Kadar Air Pada Proses Anodisasi Terhadap Morfologi TNTAs dan Uji Kinerja TNTAs

Pengaruh kadar air anodisasi terhadap morfologi TNTAs menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dengan perbesaran 10.000 kali dapat dilihat pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan bahwa kadar air pada proses anodisasi mempengaruhi morfologi TNTAs dalam terbentuknya *nanotubes*. Dimensi morfologi *nanotubes* dari pengaruh voltase anodisasi dengan perbesaraan 25.000 kali dapat dianalisa menggunakan software image-J, sehingga diperoleh rata-rata ukuran diameter dan tinggi tabung untuk setiap variasi pada Tabel 3. Berdasarkan Tabel 3, semakin meningkat kadar air dalam elektrolit maka diameter tube TNTAs semakin besar dan menghasilkan luas permukaan kontak

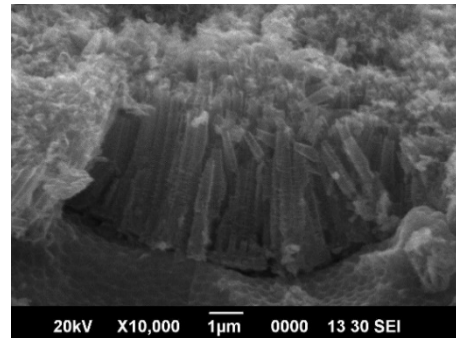
tube lebih besar pada variasi TNTAs 25%. Laju pelarutan kimia pada dinding tabung lebih cepat daripada laju pembentukan tabung pada substrat Ti, menghasilkan dinding tabung yang tidak rata yang disebabkan oleh peluruhan terus-menerus (Roy et al. 2011). Berdasarkan penelitian Ratnawati dan Slamet (2020), kandungan air mempengaruhi kecepatan pertumbuhan *nanotubes* dan kecepatan reaksi disolusi kimia, $[\text{TiF}_6]_2$ yang terbentuk sangat larut dalam air sehingga apabila kandungan air rendah maka disolusi kimia menjadi kecil, dapat dikatakan bahwa kandungan air mempunyai 2 efek yaitu dibutuhkan pada pembentukan oksida pada dasar tube dan dapat mempercepat disolusi dari lapisan *nanotubes*. Peningkatan kandungan air dalam elektrolit akan menghasilkan ukuran semakin besar sehingga TiO_2 memiliki permukaan spesifik yang lebih luas.



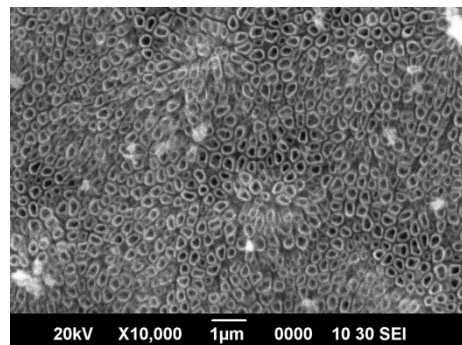
(a)



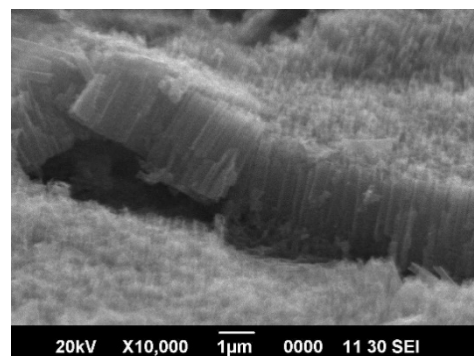
(b)



(c)



(d)



(e)

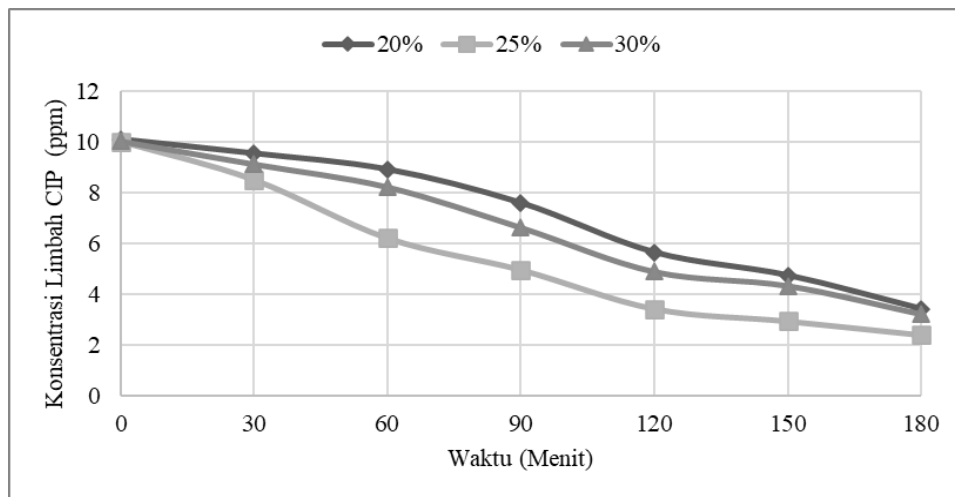
Gambar 4. Karakterisasi SEM pada Permukaan TNTAs/A dengan kadar air (a) 20% tampak atas (b) 25% tampak atas (c) 25% tampak samping (d) 30% tampak atas (e) 30% tampak samping.

Tabel 3. Dimensi dari Morfologi TNTAs Pengaruh Kadar Air Anodisasi Perbesaran 10.000 kali

Variasi Kadar Air Anodisasi (%)	Diameter Tube Perbesaran 10.000 (nm)	Tinggi Tube Perbesaran 10.000 (µm)	Ketebalan dinding tube (µm)
20	222	-	50
25	195	3,21	41
30	214	2	56

Pengaruh kadar air anodisasi TNTAs pada proses degradasi limbah CIP dilakukan dengan voltase dapat dilihat pada Gambar 5. Gambar 5 membuktikan bahwa % kadar air pada proses anodisasi mempengaruhi kinerja katalis dalam mendegradasi CIP. Hal ini disebabkan % kadar air akan mempengaruhi ukuran *nanotubes*, dimana semakin tinggi kadar

air pada elektrolit maka akan semakin rendah konsentrasi CIP hasil degradasi. Hasil penelitian ini menunjukkan kadar air yang optimum dalam elektrolit yaitu kadar air 25% dengan persentase total CIP yang terdegradasi sebesar 93,04% dan konsentrasi akhir 0,58 ppm, sedangkan untuk kadar air 20% dan 30% menunjukkan persentase total CIP yang terdegradasi sebesar 89,28% dan 90,14% dengan konsentrasi akhir 1,05 ppm dan 0,97 ppm. Besarnya ukuran *nanotubes* menyebabkan semakin banyak molekul CIP dan air yang masuk kedalam tube dan teroksidasi oleh hole maupun OH yang terbentuk dari hasil eksitasi TNAs oleh foton pada saat proses fotokatalis (Bhattacharya et al., 2019).



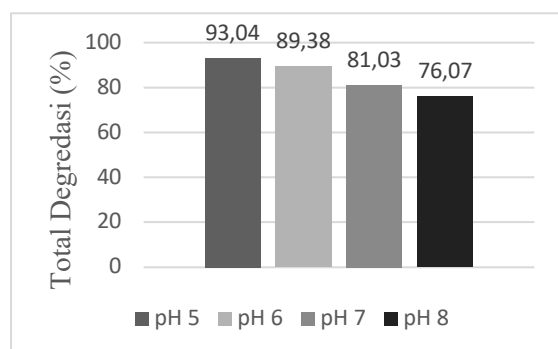
Gambar 5. Pengaruh kadar air Anodisasi TiO₂ terhadap hasil degradasi CIP (Voltase 50 V, pH 5, & Konsentrasi limbah CIP 10 ppm)

Pengaruh Kondisi pH Awal Limbah CIP terhadap degradasi CIP

Pengaruh kondisi pH awal limbah pada proses degradasi limbah CIP

dilakukan degradasi menggunakan TNTAs pada saat anodisasi yaitu dengan kadar air elektrolit 25% dan voltase 50 V serta dengan konsentrasi limbah yaitu 10

ppm, yang dapat dilihat pada Gambar 6. Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin asam pH awal limbah yang digunakan, maka total CIP yang terdegradasi semakin besar. pH awal terbaik yang ditunjukkan dalam degradasi CIP yaitu pada pH 5 dengan menghasilkan persentase total CIP terdegradasi sebesar 93,04 % dengan konsentrasi akhir 0,68 ppm. Hal ini sesuai dengan teori pH_{pzc} (*point of zero charge*). Nilai pH_{pzc} adalah nilai pH permukaan suatu oksida tidak bermuatan. Nilai pH_{pzc} dari TiO_2 adalah sebesar 6,8. Jadi, permukaan pada TiO_2 akan bermuatan positif pada kondisi asam ($pH < 6,8$), sedangkan akan bermuatan negatif pada kondisi basa ($pH > 6,8$) (Laswati, 2020). Selain itu, CIP terionisasi dalam kondisi asam dan kemudian akan lebih mudah terdegradasi (Usman et al., 2021).



Gambar 6. Pengaruh Kondisi pH Awal Limbah CIP pada Proses Fotokatalisis dengan kadar air elektrolit 25%, voltase 50 V, dan konsentrasi limbah 10 ppm

Pada penelitian yang telah dilakukan oleh (Usman et al., 2021) mengenai degradasi CIP menggunakan *nanoparticle*

TiO_2 , degradasi CIP meningkat seiring dengan menurunnya nilai pH atau pada saat kondisi asam, dimana pH 5,5 merupakan pH terbaik dalam mendegradasi limbah CIP. Selain itu beberapa penelitian serupa yang menyatakan pH di kondisi asam merupakan pH terbaik dalam mendegradasi limbah CIP telah dilakukan oleh (Malakootian et al., 2020), dan Kaur et al., (2021).

Perbandingan konstanta kinetika reaksi pada degradasi CIP pada berbagai TNTAs.

Untuk mengevaluasi efisiensi penyisihan CIP dengan proses fotokatalisis pada variasi persen kadar air, laju penyisihan dihitung menurut Persamaan (9) dengan hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4. Dari Tabel 4, dapat disimpulkan bahwa pada proses fotokatalisis dengan katalis variasi persen kadar air 25% memberikan efisiensi tertinggi dibandingkan dengan variasi persen kadar air lainnya dimana konstanta laju reaksi yaitu sebesar 8.246 hours^{-1} dengan R^2 sebesar 0.973.

Untuk menghitung laju fotodegradasi CIP pada berbagai variasi voltase ditunjukkan dalam Tabel 5. Tingginya nilai koefisien korelasi (R^2) menunjukkan bahwa secara statistik, model kinetik orde pertama mengikuti data eksperimen. Semakin besar nilai k_1 , semakin cepat laju

photodegradation yang menghasilkan efisiensi penyisihan yang tinggi. Kondisi ini dicapai dengan proses fotokatalitik menggunakan katalis variasi 50 V dengan konstanta laju reaksi yaitu sebesar 8.246 hours⁻¹ dan R² sebesar 0.973

Laju degradasi CIP yang simultan pada metode fotokatalisis dihitung dengan menggunakan model kinetika berdasarkan persamaan Langmuir-Hinshelwood. Dalam kasus seperti ini, Langmuir-Hinshelwood model kinetik telah berhasil sebagai model kuantitatif untuk menggambarkan interaksi padat-cair (Yurdakul et al., 2007; Montazerzohori dan Hasanalian, 2013). Menurut Langmuir-Hinshelwood model kinetik, Kinetika degradasi dapat dihitung dengan Persamaan sebagai berikut

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kT.Kc.C}{1+Kc.C} \quad (7)$$

Dimana C merupakan konsentrasi dari CIP pada waktu tertentu (t), kT merupakan konstanta laju reaksi, (Kc) merupakan koefisien absorpsi kesetimbangan. Saat konsentrasi reaktan rendah (C₀), persamaan model menjadi seperti berikut

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (8)$$

Kinetika degradasi orde satu dapat diintegrasikan dari persamaan diatas dengan

n=1, maka persamaan menjadi persamaan berikut.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (9)$$

Dimana C_t adalah konsentrasi pada waktu t, C₀ adalah konsentrasi awal, dan k₁ adalah konstanta kinetik untuk orde 1.

Table 4. Perbandingan Konstanta kinetika orde pertama untuk degradasi CIP pada berbagai TNTAs

TNTAs	<i>first-order pseudo model</i>	
	k (hours ⁻¹)	R ²
40 V	3.830	0.804
50 V	8.246	0.973
60 V	4.865	0.902

KESIMPULAN

Voltase pada proses anodisasi sangat berpengaruh baik pada morfologi nanotubes TiO₂ dan keaktifan fotokatalis tersebut dalam mendegradasi limbah CIP. berbentuk nanotubes. Hasil degradasi CIP yang terbaik diperoleh pada voltase 50 V mencapai 93,04 % dengan kinetika reaksi dan R² berturut turut sebesar 8.246 hours⁻¹, 0.9731. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar tegangan akan membentuk TiO₂ *nanotube* yang memiliki luas permukaan spesifik yang semakin baik. Serta hasil uji kinerja fotokatalis dengan kondisi semakin asam pH limbah yang digunakan, maka total CIP yang terdegradasi semakin besar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Sultan Ageng Tirtayasa yang

telah memberikan dana penelitian melalui Hibah Penelitian Dasar Internal 2023.

DAFTAR RUJUKAN

- Bhattacharya, P., Mukherjee, D., Dey, S., Ghosh, S., & Banerjee, S. (2019a). Development and performance evaluation of a novel CuO/TiO₂ ceramic ultrafiltration membrane for ciprofloxacin removal. *Materials Chemistry and Physics*, 229, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.094>
- Bhattacharya, P., Mukherjee, D., Dey, S., Ghosh, S., & Banerjee, S. (2019b). Development and performance evaluation of a novel CuO/TiO₂ ceramic ultrafiltration membrane for ciprofloxacin removal. *Materials Chemistry and Physics*, 229, 106–116.
- Desela Tania. (2012). Pengembangan C-TiO₂ Nanotube Arrays Untuk Produksi Hidrogen Dan Listrik Dari Larutan Gliserol. *Skripsi*. Universitas Indonesia
- Fauzi, W. A., Simpen, I. N., & Sudiarta, I. W. (2019). Sintesis Dan Karakterisasi Zeolit-TiO₂ Serta Pemanfaatannya Sebagai Fotokatalis Untuk Degradasi Rhodamin B. *Jurnal Kimia*, 13(1), 74–81.
- Fidarohman, F., Putri, B. T., Putri, M. R., Kustiningsih, I., & Slamet, S. (2023). Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic Waste Using TiO₂ Nanotube with Addition of Anthocyanin Dye-Sensitizer In Photocatalysis Process: Review. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, 18(2), 100–113. <https://doi.org/10.23955/rkl.v18i2.28520>
- Kaur, N., Verma, A., Thakur, I., & Basu, S. (2021). In-situ dual effect of Ag-Fe-TiO₂ composite for the photocatalytic degradation of Ciprofloxacin in aqueous solution. *Chemosphere*, 276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130180>
- Kurniawan, I., & Mariadi, P. D. (2019). Analisis Potensi Cemar Sisa Penggunaan Antibiotik di Perairan Umum (Studi Kasus : Badan Sungai Musi Kota Palembang). *Sainmatika: Jurnal Ilmiah Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam*, 16(2), 110.

- <https://doi.org/10.31851/sainmatika.v16i2.3176>
- Kustiningsih, I., Pujiastuti, H., & Slamet. (2021). Improvement of the Efficiency of TiO₂ Photocatalysts with Natural Dye Sensitizers Anthocyanin for the Degradation of Methylene Blue: Review. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, 16(2), 84–99. <https://doi.org/10.23955/rkl.v16i2.21314>
- Kustiningsih, I., Pujiastuti, H., Sari, D. K., Rochmat, A., & Slamet. (2023). The Addition of Anthocyanin as a Sensitizer for TiO₂ Nanotubes in a Combined Process of Electrocoagulation and Photocatalysis for Methylene Blue Removal. *Sustainability*, 15(21), 15384. <https://doi.org/10.3390/su152115384>
- Kustiningsih, I., Saripudin, C., Suwansih, S., Sari, D. K., Jayanudin, & Slamet. (2020). Photocatalytic Degradation of Organic Waste in Visible light using TiO₂ Nanotubes Array. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 796(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/796/1/012060>
- Laswati, D. T. (2020). Pengaruh Waktu Pemanasan Terhadap Aktivitas Antioksidan Dan Daya Terima Selay Buah Naga Merah (*Hylocereus polyrhizus*). Universitas Widya Mataram Yogyakarta
- Malakootian, M., Nasiri, A., & Amiri Gharaghani, M. (2020). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO₂ nanoparticles immobilized on a glass plate. *Chemical Engineering Communications*, 207(1), 56–72. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1573168>
- Meng, X., Ren, J., Chen, J., Song, J., Zheng, H., Wang, L., & Huang, D. X. (2021). Ag₃PO₄ composite nanofiltration membrane and its visible-light photocatalytic properties. *Journal of Membrane Science*, 631(13), 119334. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119334>
- Prastiwi, W. D., Maulana, K. D., Wibowo, E. A. P., Aji, N. R., & Setyani, A. (2017). Synthesis And Characteristics Of TiO₂ And SiO₂ Application Toward Levels Of Fe In The Well Water. *Jurnal Ilmiah Sains*, 17(1), 30–34.
- Ratnawati dan Slamet. (2020). Potensi Titania Nanotube Array Dan Aplikasinya Dalam Produksi Hidrogen Dan Pengolahan Limbah

- (Prospect Of Titania Nanotube Array And Its Application On Hydrogen Production And Waste Treatment). *Jurnal Kimia Kemasan*, 34, 248-261
- Samadi, A., Ahmadi, R., & Hosseini, S. M. (2019). Influence of TiO₂-Fe₃O₄-MWCNT hybrid nanotubes on piezoelectric and electromagnetic wave absorption properties of electrospun PVDF nanocomposites. *Organic Electronics*, 75(June), 105405. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105405>
- Usman, M. R., Prasasti, A., Fajriyah, S., Marita, A. W., Islamiah, S., Firdaus, A. N., Noviyanti, A. R., & Eddy, D. R. (2021). Degradation of ciprofloxacin by titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles: Optimization of conditions, toxicity, and degradation pathway. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 16(4), 752–762. <https://doi.org/10.9767/bcrec.16.4.11355.752-762>
- Wei, F., Liao, D., Lin, Y., Hu, C., Ju, J., Chen, Y., & Feng, D. (2021). Electrochemical degradation of reverse osmosis concentrate (ROC) using the electrodeposited Ti/TiO₂-NTs/PbO₂ electrode. *Separation and Purification Technology*, 258(August 2020).
- <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118056>
- Wildan, A., Susanti, E. Hp., & Sulistiyanto, F. X. W. S. (2016). Pengolahan Limbah Organik Dan Anorganik Menggunakan Kombinasi Fotokatalis Tio₂ Dan Senyawa Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA). *Temu Ilmiah Hasil Penelitian Dan Pengabdian Masyarakat*, 140–146.
- Zeng, Y., Chen, D., Chen, T., Cai, M., Zhang, Q., Xie, Z., Li, R., Xiao, Z., Liu, G., & Lv, W. (2019). Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation. *Chemosphere*, 227, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.039>
- Zuhaela, I. A., Cahyani, M. R., Nuzula, R. A., Saraswati, T. E., Kimia, P. S., & Maret, U. S. (2020). Pengembangan Lapis Tipis TiO₂ Termodifikasi Karbon Sebagai Fotokatalis Dalam Sistem Pengolahan Limbah Tekstil Berbasis Ozonasi Menjadi Air Bersih. *National Conference PKM Center Sebelas Maret University*, 134–138.