

**OPTIMASI *DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION* BERBASIS  
BIOKARBON TERMODIFIKASI DARI TANAMAN BAKAU DENGAN  
*RESPON SURFACE METHODOLOGY* UNTUK PENENTUAN  
RESIDU *CIPROFLOXACIN***

**(Tesis)**

**Oleh**

**QUDWAH MUTAWAKKILAH  
2227011002**



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS LAMPUNG  
BANDAR LAMPUNG  
2025**

## ABSTRAK

### OPTIMASI *DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION* BERBASIS BIOKARBON TERMODIFIKASI DARI TANAMAN BAKAU DENGAN *RESPON SURFACE METHODOLOGY* UNTUK PENENTUAN RESIDU *CIPROFLOXACIN*

Oleh:

**QUDWAH MUTAWAKKILAH**

*Ciprofloxacin* merupakan antibiotik yang banyak digunakan dalam peternakan dan pertanian untuk mencegah penyakit dan meningkatkan produksi. Selain itu *ciprofloxacin* digunakan untuk antibiotik pada kemoterapi dalam pengobatan tumor. Namun *ciprofloxacin* merupakan salah satu senyawa aktif farmasi (PhACs) yang sebagian besar merupakan kontaminan dalam limbah industri farmasi dan rumah sakit. Keberadaan *ciprofloxacin* pada perairan mengakibatkan toksisitas pada organisme air dan membahayakan Kesehatan manusia. *Dispersive Solid Phase Extraction* (dSPE) adalah teknik *pretreatment* sampel yang efektif untuk menentukan residu *ciprofloxacin*. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh biokarbon dari tanaman bakau yang dimodifikasi dengan metode *Hummers* dan akan digunakan sebagai adsorben dalam proses dSPE untuk penentuan residu *ciprofloxacin*. Karakterisasi biokarbon akan dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan *X-ray Diffraction* (XRD). Optimasi dSPE dilakukan menggunakan metode *Response Surface Methodology* (RSM) dengan *Box–Behnken design* (BBD) untuk mengetahui kondisi optimum massa adsorben, pengaruh pH, dan waktu kontak biokarbon dalam proses ekstraksi *ciprofloxacin*. Kondisi optimum adsorpsi *ciprofloxacin* oleh biokarbon yang berasal dari tanaman bakau berdasarkan analisis RSM yaitu pada massa 21,64 mg dalam pH 5,98 dan waktu kontak 57,18 menit dengan persen adsorpsi sebesar 35,83%. Berdasarkan data yang diperoleh, penelitian ini menunjukkan bahwa biokarbon yang dimodifikasi dengan metode *Hummers* berpotensi sebagai adsorben pada proses dSPE untuk penentuan residu *ciprofloxacin* dan mendukung pengembangan metode berbasis material alami yang ramah lingkungan dan berkelanjutan.

**Kata kunci:** biokarbon, *ciprofloxacin*, *dispersive solid phase extraction*, Metode *Hummers*, *response surface methodology*,

## ABSTRACT

### OPTIMIZATION OF DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION BASED ON MODIFIED BIOCARBON EXTRACTED FROM MANGROVE USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY FOR DETERMINING CIPROFLOXACIN RESIDUES

By

QUDWAH MUTAWAKKILAH

Ciprofloxacin is an antibiotic widely used in livestock and agriculture to prevent diseases and enhance production. Additionally, ciprofloxacin is utilized as an antibiotic in chemotherapy for tumor treatment. However, ciprofloxacin is one of the active pharmaceutical compounds (PhACs) that predominantly act as contaminants in industrial pharmaceutical and hospital wastewater. The presence of ciprofloxacin in aquatic environments results in toxicity to aquatic organisms and poses risks to human health. Dispersive Solid Phase Extraction (dSPE) is an effective sample pretreatment technique for determining ciprofloxacin residues. This study aims to develop biocarbon derived from mangrove plants, modified using the Hummers method, to be used as an adsorbent in the dSPE process for ciprofloxacin residue determination. Biocarbon characterization will be carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Diffraction (XRD). Optimization of the dSPE process will be conducted using the Response Surface Methodology (RSM) with a Box–Behnken Design (BBD) to determine the optimal conditions for adsorbent mass, pH, and biocarbon contact time during the ciprofloxacin extraction process. The optimal adsorption conditions for ciprofloxacin by biocarbon derived from mangrove plants, as analyzed using RSM, were achieved with an adsorbent mass of 21.64 mg, a pH of 5.98, and a contact time of 57.18 minutes, resulting in an adsorption efficiency of 35.83%. Based on the obtained data, this study demonstrates that biocarbon modified using the Hummers method has significant potential as an adsorbent in the dSPE process for ciprofloxacin residue determination, supporting the development of environmentally friendly and sustainable methods based on natural materials.

**Key words:** biocarbon, ciprofloxacin, dispersive solid phase extraction, Hummers method, response surface methodology

**OPTIMASI *DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION* BERBASIS  
BIOKARBON TERMODIFIKASI DARI TANAMAN BAKAU DENGAN  
*RESPON SURFACE METHODOLOGY* UNTUK PENENTUAN  
RESIDU *CIPROFLOXACIN***

Oleh

**QUDWAH MUTAWAKKILAH**

Tesis

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar  
**MAGISTER SAINS**

Pada

**Program Pascasarjana Magister Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Lampung**



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS LAMPUNG  
BANDAR LAMPUNG  
2025**

Judul : **OPTIMASI *DISPERSIVE SOLID PHASE*  
*EXTRACTION* BERBASIS BIOKARBON  
TERMODIFIKASI DARI TANAMAN BAKAU  
DENGAN *RESPON SURFACE METHODOLOGY*  
UNTUK PENENTUAN RESIDU  
*CIPROFLOXACIN***

Nama : **Qudwah Mutawakkilah**

Nomor Pokok Mahasiswa : 2227011002

Jurusan : **Magister Kimia**

Fakultas : **Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**



**MENYETUJUI**

1. **Komisi Pembimbing**

Rinawati, Ph.D.

NIP 197104142000032001

Dr. Sonny Widiarto, S.Si., M.Sc.

NIP 197110301997031003

2. **Ketua Program Studi**

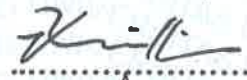
Prof. Dr. Ilim, M.S.

NIP. 196505251990032002

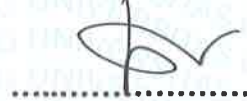
**MENGESAHKAN**

**1. Tim Penguji**

**Ketua : Rinawati, Ph.D.**



**Sekretaris : Dr. Sonny Widiarto, S.Si., M.Sc.**



**Penguji Bukan Pembimbing**

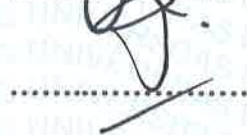
**Anggota : Dr. Nurhasanah, S.Si., M.Si.**



**Anggota : Drs. John Hendri, M.S., Ph.D.**



**Anggota : Prof. Andi Setiawan, M.Sc., Ph.D.**



**2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**

**Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si.**  
NIP. 197110012005011002



**3. Direktur Program Pascasarjana**

**Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.**  
NIP. 196403261989021001



**Tanggal Lulus Ujian Tesis: 14 Januari 2025**

**SURAT PERNYATAAN  
KEASLIAN TESIS**

Yang bertanda tangan di bawah ini

Nama : Qudwah Mutawakkilah  
Nomor Pokok Mahasiswa : 2227011002  
Program Studi : Magister Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

Dengan ini menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa tesis saya yang berjudul **“Optimasi *Dispersive Solid Phase Extraction* Berbasis Biokarbon Termodifikasi dari Tanaman Bakau dengan *Response Surface Methodology* untuk Penentuan Residu *Ciprofloxacin*”** adalah benar karya sendiri dan tidak keberatan jika sebagian atau seluruh data dalam tesis ini digunakan dosen atau program studi untuk kepentingan publikasi sesuai dengan kesepakatan.

Bandar Lampung, 22 Januari 2025

Pembuat Pernyataan,



Qudwah Mutawakkilah

NPM. 2227011002

## **RIWAYAT HIDUP**

Penulis dilahirkan di Bandar Lampung tanggal 25 Juni 1996 sebagai anak ketigadari empat bersaudara, dari pasangan bapak Rusdi dan ibu Noor Rahmah.

Pendidikan formal diawali di SD Negeri 2 Sukabumi diselesaikan pada tahun 2008. Kemudian melanjutkan pendidikan MTs Negeri 2 Bandar Lampung dan lulus pada tahun 2011. Selanjutnya pada tahun 2011 melanjutkan pendidikan di MAN 1 Bandar Lampung dan lulus pada tahun 2014. Pada tahun 2014, penulis terdaftar sebagai mahasiswi Prodi Pendidikan Kimia, Jurusan Pendidikan MIPA, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pengetahuan Universitas Lampung melalui Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN). Penulis menyelesaikan pendidikan sarjananya pada tahun 2018.

Pada tahun 2022, penulis terdaftar menjadi mahasiswi Magister Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung. Saat ini, Penulis berprofesi sebagai Guru di SMA Negeri 10 Bandar Lampung.



## **MOTTO**

*"Maka sesungguhnya beserta kesulitan itu ada kemudahan, Sesungguhnya  
beserta kesulitan itu ada kemudahan."*

**QS: Al-Insyirah: 5-6**

*"Maka apabila engkau telah selesai (dari suatu urusan), Tetaplah bekerja keras  
(untuk urusan yang lain)."*

**QS: Al-Insyirah: 7**

*"Bila kau tak dapat menahan lelahnya belajar, maka kau harus menahan  
perihnya kebodohan"*

**Imam Syafi'i**

**PERSEMBAHAN**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Atas Rahmat Allah ﷻ, kupersembahkan karya ini

Kepada

Kedua orang tuaku  
**Rusdi dan Noor Rahmah**

Suamiku Tercinta  
♡**Muhammad Ilhan Imanudin**♡

Saudaraku: **Naufal Halim, Zakiyah Fathni, dan Fathimah Zulfa.**

dan **Almamater tercinta.**

## UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT karena atas rahmat dan hidayah Nya penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul “Optimasi *Dispersive Solid Phase Extraction* Berbasis Biokarbon Termodifikasi dari Tanaman Bakau dengan *Response Surface Methodology* untuk Penentuan Residu *Ciprofloxacin*” sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains di Universitas Lampung.

Selama proses penyusunan tesis ini, penulis mendapatkan doa, dukungan, semangat, dan motivasi dari berbagai pihak. Dengan rasa hormat dan tulus dari hati yang paling dalam, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Rinawati, Ph.D. selaku Pembimbing I dan Pembimbing Akademik (PA) yang telah memberikan bimbingan, arahan, dan motivasinya dalam penyelesaian tesis ini.
2. Pak Dr. Sonny Widiarto, S.Si., M.Sc. selaku Pembimbing II yang telah memberikan bimbingan, kritik, dan saran dalam penyelesaian tesis ini.
3. Ibu Dr. Nurhasanah, S.Si., M.Si., Pak Drs. John Hendri, M.S., Ph.D., dan Pak Prof. Andi Setiawan, M.Sc., Ph.D. selaku Tim Pembahas yang telah memberikan arahan, kritik dan saran dalam penyelesaian tesis ini.
4. Bu Prof. Dr. Ilim, M.S. selaku Ketua Program Studi Magister Kimia FMIPA Universitas Lampung.
5. Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang telah memberikan ilmu dan pengalaman kepada penulis selama perkuliahan.

6. Suamiku tercinta, Muhammad Ilhan Imanudin. Terima kasih banyak atas dukungan, bantuan, dan semangat yang tak henti-hentinya diberikan kepada penulis dalam menyelesaikan pendidikan ini. Semoga Allah menjaga cinta kita selalu baik di dunia maupun di akhirat.
7. Kedua orang tuaku, Rusdi Hs dan Noor Rahmah. Terima kasih atas dukungan moral dan material yang telah diberikan kepada penulis selama ini. Serta saudaraku Naufal Halim, Zakiyah Fathni, dan Fathimah Zulfa yang telah mendukung penulis selama ini.
8. Rekan penelitianku, Innamaa Trina. Terima kasih atas kerja sama, bimbingan, dan arahnya yang diberikan selama penulis melakukan penelitian.
9. Rekan Studi di Prodi Magister Kimia Angkatan 2022: Kak Steven, Kartika, Ella, Aisah, Mb Chyntia, Nurul Rosadinah, Kak Santa, dan Pinkan.
10. Tim Rinawati's Research yaitu Dian, Elsa, Hinaya, dan Salwa atas ilmu dan arahan yang diberikan kepada penulis selama mengerjakan penelitian ini.
11. Semua pihak yang telah membantu dan mendukung dalam penyelesaian tesis ini.

Atas segala kebaikan yang telah diberikan, semoga Allah SWT membalasnya dengan pahala yang berlipat-lipat ganda, Aamiin yaa rabbal 'aalamiin.

Bandar Lampung, 22 Januari 2025  
Penulis

**Qudwah Mutawakkilah**

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>vii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>viii</b>
<b>I. PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Tujuan Penelitian .....	4
1.3. Manfaat Penelitian .....	4
<b>II. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>5</b>
2.1. Antibiotik <i>Ciprofloxacin</i> .....	5
2.2. <i>Dispersive Solid Phase Extraction (dSPE)</i> .....	7
2.3. Biokarbon .....	9
2.3.1. Sintesis Biokarbon.....	11
2.3.2. Karakterisasi Biokarbon .....	13
2.3.2.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) .....	13
2.3.2.2. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	14
2.3.2.3. X-Ray Diffraction (XRD).....	15
2.4. Bakau .....	16
2.5. <i>Respon Surface Methodology (RSM)</i> .....	17
<b>III. METODE PERCOBAAN</b> .....	<b>20</b>
3.1. Waktu dan Tempat Pelaksanaan .....	20
3.2. Alat dan Bahan .....	20
3.3. Prosedur Kerja .....	21
3.3.1. Pembuatan Biokarbon Menggunakan Metode <i>Hummers</i> Termodifikasi.....	21
3.3.1.1. Pembuatan Biokarbon dari Limbah Bakau.....	21
3.3.1.2. Pembuatan Biokarbon Termodifikasi .....	21
3.3.2. Karakterisasi Biokarbon.....	22

3.3.3. Pembuatan Larutan Induk <i>Ciprofloxacin</i> 500 ppm.....	22
3.3.4. Optimasi dSPE menggunakan RSM .....	23
<b>IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>26</b>
4.1. Ekstraksi Biokarbon dari Tanaman Bakau .....	26
4.2. Modifikasi Biokarbon dengan Metode <i>Hummers</i> .....	27
4.3. Karakterisasi Biokarbon dari Tanaman Bakau .....	28
4.3.1. Karakterisasi dengan <i>Fourier Transform Infrared</i> .....	28
4.3.2. Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscopy</i> .....	29
4.3.3. Karakterisasi dengan <i>X-Ray Diffraction</i> .....	30
4.4. Optimasi dSPE menggunakan RSM .....	31
4.4.1. Analisis Statistik.....	31
4.4.2. Efek Interaksi antar Variabel Proses Terhadap Adsorpsi <i>Ciprofloxacin</i> .....	36
4.4.3. Penentuan Kondisi Optimum untuk Adsorpsi <i>Ciprofloxacin</i> .....	38
<b>V. SIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>41</b>
5.1. Simpulan .....	41
5.2. Saran.....	41
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>42</b>

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Level variabel independen dalam desain BBD.....	23
2. Desain eksperimen BBD.....	23
3. Hasil % adsorpsi.....	31
4. Hasil Uji Model.....	34
5. Hasil Uji <i>Analysis of Varians</i> (ANOVA) .....	35

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur <i>Ciprofloxacin</i> (Indherjith <i>et al.</i> , 2018).....	6
2. Skema metodologi dSPE (Islas <i>et al.</i> , 2017) .....	9
3. Struktur biokarbon (Lehmann and Joseph, 2015).....	10
4. Mekanisme interaksi biokarbon dengan kontaminan organik (Ahmad <i>et al.</i> , 2014).....	11
5. Spektrum FTIR Biokarbon (Anstey <i>et al.</i> , 2016) .....	14
6. Hasil SEM biokarbon (Mihsra <i>et al.</i> , 2022) .....	15
7. Spektrum XRD dari biokarbon (Aslam <i>et al.</i> , 2021).....	16
8. Perbandingan jumlah karbon di berbagai ekosistem (Alongi, 2014). .....	17
9. Gambaran desain metode BBD (Beg, 2021). .....	18
10. Diagram alir penelitian.....	25
11. Biokarbon dari Tanaman Bakau.....	27
12. Biokarbon termodifikasi.....	28
13. Spektrum FTIR biokarbon .....	29
14. Morfologi a.) biokarbon b.) biokarbon dengan modifikasi <i>Hummers</i> .....	30
15. Difraktogram a.) biokarbon b.) biokarbon termodifikasi.....	30
16. <i>Box-Cox Plot</i> .....	31
17. Grafik (a) probabilitas normal residu, (b) hasil prediksi dengan yang sebenarnya, dan (c) residual vs run.....	35
18. Interaksi massa biokarbon dengan pH terhadap adsorpsi <i>ciprofloxacin</i> .....	36
19. Interaksi massa biokarbon dengan waktu kontak terhadap adsorpsi <i>ciprofloxacin</i> .....	36
20. Interaksi pH dengan waktu kontak terhadap adsorpsi <i>ciprofloxacin</i> .....	36
21. Kondisi optimum biokarbon terhadap adsorpsi <i>ciprofloxacin</i> .....	38
22. Bentuk <i>ciprofloxacin</i> dalam berbagai pH (Peng <i>et al.</i> , 2015) .....	38
23. Mekanisme interaksi biokarbon dengan <i>ciprofloxacin</i> (Ahmad <i>et al.</i> , 2014).....	39



## I. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Salah satu antibiotik yang banyak digunakan adalah *ciprofloxacin* (Gayen *et al.*, 2016). *Ciprofloxacin* merupakan antibiotik dari golongan *fluoroquinolone* generasi kedua, yang banyak digunakan dalam peternakan dan pertanian untuk mencegah penyakit dan meningkatkan produksi. Selain itu *ciprofloxacin* digunakan untuk antibiotik pada kemoterapi dalam pengobatan tumor (Gholami *et al.*, 2023). *Ciprofloxacin* juga digunakan dalam bidang peternakan dan pertanian untuk mencegah penyakit dan meningkatkan produksi karena harganya yang terjangkau dan keamanannya yang tinggi (Ma *et al.*, 2021). *Ciprofloxacin* banyak digunakan kepada manusia dan juga hewan karena memberikan respons bakterisidal yang sangat baik terhadap patogen (Chuiprasert *et al.*, 2023). Namun keberadaan *ciprofloxacin* pada perairan mengakibatkan toksisitas pada organisme air (Igwegbe *et al.*, 2021). Selain itu *ciprofloxacin* pada air limbah juga dapat menyebabkan resistensi antibiotik pada patogen (Chuiprasert *et al.*, 2023).

Antibiotik dapat masuk ke lingkungan melalui berbagai cara, mulai dari adanya produksi bahan aktif farmasi, melalui pembuangan residu setelah penggunaan, atau melalui pembuangan obat-obatan yang tidak digunakan (Larsson, 2014). Berdasarkan data statistik dari komunitas kesehatan, jumlah kontaminasi dari *ciprofloxacin* pada perairan berada dalam kisaran konsentrasi  $1 < \mu\text{g.L}^{-1}$ . Namun, jumlah *ciprofloxacin* yang terdeteksi pada air limbah rumah sakit dan produksi obat-obatan jauh lebih tinggi yaitu masing-masing hingga  $150 \mu\text{g.L}^{-1}$  dan  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  yang dapat membahayakan kesehatan manusia (Ahmadzadeh *et al.*, 2017). Oleh karena itu, diperlukan metode analisis yang efektif untuk menentukan residu *ciprofloxacin*. Namun sebelum deteksi dilakukan diperlukan *pretreatment*

sampel.

*Pretreatment* sampel merupakan salah satu langkah prosedur analitik yang paling penting karena berpengaruh kepada keberhasilan proses analisis. SPE telah banyak digunakan untuk *pretreatment* sampel, namun memiliki beberapa kekurangan seperti langkah pemuatan sampel yang memakan waktu (terutama untuk volume sampel yang besar), kehilangan pelarut, limbah sekunder yang besar, dan membutuhkan peralatan yang rumit dan mahal (Nejad *et al.*, 2019). *Dispersive Solid Phase Extraction* (dSPE) dapat dijadikan alternatif karena efisien dan cepat (Song *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2019). dSPE memiliki beberapa keunggulan dibandingkan proses SPE konvensional seperti biayanya murah, penggunaan pelarut yang sedikit, waktu ekstraksi singkat dan pengoperasian yang mudah (Büyüktiryaki *et al.*, 2020). Pemilihan adsorben dalam dSPE sangat penting dengan mempertimbangkan karakteristik kimia dan fisik agar interaksi antara adsorben dan analit dapat berlangsung secara maksimal.

Berbagai penelitian menemukan bahwa material karbon efektif untuk menghilangkan *ciprofloxacin* dari perairan (Chen *et al.* 2014). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Astuti dkk. (2016) dan Mohamed *et al.*, (2021) bahwa tanaman bakau dapat dijadikan bahan baku pembuatan karbon. Ekosistem hutan bakau memiliki fungsi salah satunya sebagai penyimpan karbon dalam bentuk biomassa (Mandari dkk, 2016). Karbon tersimpan sebanyak 75–95% di hutan bakau dalam bentuk cadangan besar di bawah tanah pada akar-akar yang sudah mati (Donato *et al.* 2011; Alongi, 2014). Kayu kering dari hutan bakau banyak dimanfaatkan untuk kayu bakar dan arang (Budianto *et al.*, 2019). Arang bakau dapat dijadikan sebagai prekursor karbon karena kelimpahannya dan biayanya rendah (Han, *et al.*, 2016). Kandungan oksigen yang terkandung pada gugus fungsi biokarbon dapat ditingkatkan melalui modifikasi menggunakan oksidator ((Xue *et al.*, 2012). Modifikasi dengan kalium permanganat juga bisa meningkatkan gugus fungsi yang mengandung oksigen dan dapat meningkatkan luas permukaan biokarbon (Wang *et al.*, 2015). Metode *Hummers* dapat digunakan untuk modifikasi biokarbon dengan cara *exfoliation* atau pengelupasan

(Hashmi *et al.*, 2020). Metode ini dilakukan dengan cara menambahkan kalium permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) dan natrium nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) ke dalam larutan asam sulfat pekat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Costa *et al.*, 2021). Reaksi kimia utama yang terlibat dalam metode *Hummers* adalah oksidasi yang berarti memasukkan atau menambahkan molekul oksigen pada lapisan karbon murni. Reaksi ini terjadi antara lapisan karbon dan asam sulfat pekat dengan kalium permanganat dan natrium nitrat yang bertindak sebagai katalis (Dwandaru *dkk.*, 2019). Selain perlu mempertimbangkan pemilihan jenis adsorben dalam metode dSPE. Faktor lain seperti massa adsorben, pengaruh pH, dan waktu kontak juga berpengaruh dalam proses dSPE. Maka, perlu dilakukan optimasi agar diketahui kondisi optimum dalam proses dSPE tersebut.

Optimasi adalah proses yang digunakan untuk menemukan hasil terbaik dari semua keadaan yang ada. Sebagian besar metode analisis dan proses adsorpsi dioptimalkan menggunakan pendekatan konvensional. Pendekatan ini melibatkan banyak perlakuan (Rahman *et al.*, 2021). Salah satu metode desain eksperimen yang efektif untuk digunakan adalah *Response Surface Methodology* (RSM) (Najafpoor *et al.*, 2019). RSM adalah teknik matematika dan statistik untuk merancang percobaan yang bertujuan untuk mengoptimalkan respon yang dipengaruhi oleh beberapa variabel independen. (Chelladurai *et al.*, 2020).

Berdasarkan uraian di atas, pada penelitian ini dilakukan ekstraksi biokarbon dari tanaman bakau yang digunakan sebagai adsorben dalam proses dSPE untuk penentuan residu *ciprofloxacin*. Karakterisasi biokarbon akan dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), dan *X-ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui gugus fungsi, struktur dan morfologi, serta bentuk kristal dari biokarbon. Optimasi dSPE dilakukan menggunakan metode RSM untuk mengetahui kondisi optimum dengan *Box–Behnken Design* (BBD).

## 1.2. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mendapatkan biokarbon dari tanaman bakau melalui proses ekstraksi
2. Mengetahui karakteristik biokarbon menggunakan *Fourier Transform Infrared (FTIR)*, *Scanning Electron Microscopy-Energy (SEM)*, dan *X-ray diffraction (XRD)*,
3. Melakukan pengujian kondisi optimum massa adsorben, pengaruh pH, dan waktu kontak biokarbon dalam proses ekstraksi *ciprofloxacin* menggunakan metode *Respon Surface Methodology (RSM)*.

## 1.3. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi mengenai pemanfaatan tanaman bakau sebagai prekursor dalam sintesis biokarbon yang dapat digunakan sebagai adsorben dalam metode dSPE untuk penentuan residu antibiotik *ciprofloxacin* di lingkungan perairan serta penggunaan RSM untuk optimasi dalam proses dSPE.

## II. TINJAUAN PUSTAKA

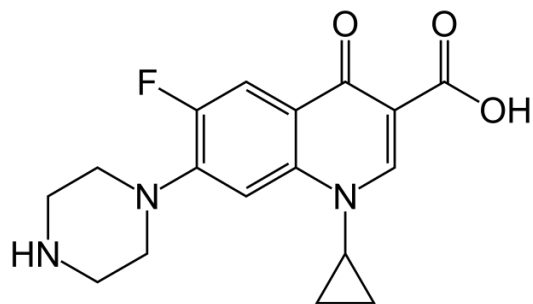
### 2.1. Antibiotik *Ciprofloxacin*

Menurut Waksman, antibiotik merupakan suatu zat kimia yang disintesis dari mikroorganisme yang memiliki kemampuan dalam menghambat pertumbuhan bahkan menghilangkan bakteri dan mikroorganisme lainnya (Mohr, 2016). Antibiotik adalah zat yang memiliki aktivitas bakteristatik (yaitu penghambatan pertumbuhan) atau bakterisidal pada konsentrasi yang relatif rendah. Antibiotik dapat disintesis dari organisme alami, terutama mikroba seperti fungi atau bakteri, tetapi dapat disintesis juga dari jamur, lumut, alga, tumbuhan, dan hewan, atau dapat diperoleh dari semi-sintetis atau sintetis (Stachelek *et al.*, 2021). Antibiotik digunakan untuk mengobati penyakit pada manusia. Selain itu, antibiotik juga banyak digunakan dalam industri, pertanian, akuakultur dan pengolahan makanan (Li *et al.*, 2020).

Salah satu jenis antibiotik yang banyak digunakan *fluoroquinolone*. Antibiotik *fluoroquinolone* merupakan salah satu jenis anti infeksi yang sangat penting (Mohr, 2016). Antibiotik *fluoroquinolone* banyak digunakan dalam pengobatan pada manusia dan hewan, namun jenis antibiotik tidak dapat terurai secara hayati (Indherjith *et al.*, 2018). *Fluoroquinolone* banyak digunakan untuk mengobati infeksi bakteri pada manusia dan hewan karena efek antibakteri yang sangat cepat dan luas (Ma *et al.*, 2021). Antibiotik yang termasuk *fluoroquinolone* dari generasi kedua adalah *enoxacin*, *norfloxacin*, dan *ciprofloxacin* yang mampu menghambat semua organisme gram-negatif, termasuk spesies *Pseudomonas* (Pham,*et al.*, 2019).

*Ciprofloxacin* adalah antibiotik *fluoroquinolone* sintetis generasi kedua yang digunakan untuk mencegah dan mengobati penyakit menular akibat bakteri. Obat ini banyak digunakan untuk manusia dan juga hewan karena memberikan respons bakterisidal yang sangat baik terhadap patogen (Chuiprasert *et al.*, 2023).

*Ciprofloxacin* juga banyak digunakan dalam bidang peternakan dan pertanian untuk mencegah penyakit dan meningkatkan produksi karena harganya yang terjangkau dan keamanannya yang tinggi (Ma *et al.*, 2021). *Ciprofloxacin* diketahui memang memiliki aktivitas antibakteri yang sangat tinggi (Kumar *et al.*, 2020). *Ciprofloxacin* dapat mencegah replikasi seluler dari bakteri sehingga banyak digunakan sebagai antibiotik kemoterapi di seluruh dunia (Igwegbe *et al.*, 2021). Struktur dari *ciprofloxacin* dapat ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Struktur *Ciprofloxacin* (Indherjith *et al.*, 2018)

Namun kehadiran antibiotik secara luas di air, tanah dan lingkungan lainnya dapat berpotensi menimbulkan yang besar terhadap lingkungan, mengancam kesehatan manusia dan hewan (Li *et al.*, 2020). Antibiotik dapat menyebabkan kerusakan parah pada ekosistem perairan (Gholami *et al.* 2023). Salah satunya menimbulkan ancaman bagi populasi alga dan cyanobacterial di lingkungan perairan yang berperan penting dalam menjaga kestabilan ekosistem air (Wang *et al.*, 2019). Menurut laporan Gupta *et al.* (2018) *ciprofloxacin* merupakan salah satu senyawa aktif farmasi (PhACs) yang sebagian besar merupakan kontaminan dalam limbah industri farmasi (Igwegbe *et al.*, 2021). Berdasarkan data statistik dari komunitas kesehatan, jumlah kontaminasi dari *ciprofloxacin* pada perairan berada dalam kisaran konsentrasi  $1 < \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Namun, jumlah *ciprofloxacin* yang terdeteksi pada

air limbah rumah sakit dan produksi obat-obatan jauh lebih tinggi yaitu masing-masing hingga  $150 \mu\text{g.L}^{-1}$  dan  $50 \text{mg.L}^{-1}$  yang dapat membahayakan kesehatan manusia (Ahmadzadeh *et al.*, 2017).

Keberadaan *ciprofloxacin* pada perairan mengakibatkan toksisitas pada organisme air. *ciprofloxacin* dapat menghambat pertumbuhan *C. mexicana*, *Chlorella*, dan *P. subcapitata* (Igwegbe *et al.*, 2021). *Ciprofloxacin* yang ditemukan pada permukaan air dan juga lumpur, mengakibatkan pencemaran di lingkungan perairan (Indherjith *et al.*, 2018). Adanya *ciprofloxacin* pada air limbah juga dapat menyebabkan resistensi antibiotik pada patogen yang mengakibatkan terjadinya infeksi yang sulit diobati atau bahkan tidak dapat diobati (Chuiprasert *et al.*, 2023). Gen resistensi seluler pada patogen di berasal dari bakteri tidak berbahaya yang ada di dalam dan di sekitar manusia. Lingkungan eksternal menjadi sumber gen resistensi dan memberikan peluang unik untuk rekombinasi genetik sehingga terciptanya vektor baru untuk gen yang sudah beredar dalam patogen. Tekanan seleksi peningkatan antibiotik mengakibatkan peningkatan terhadap jumlah gen resistensi terhadap bakteri untuk memperoleh gen resistensi melalui transfer gen horizontal (Larsson, 2014).

## **2.2. Dispersive Solid Phase Extraction (dSPE)**

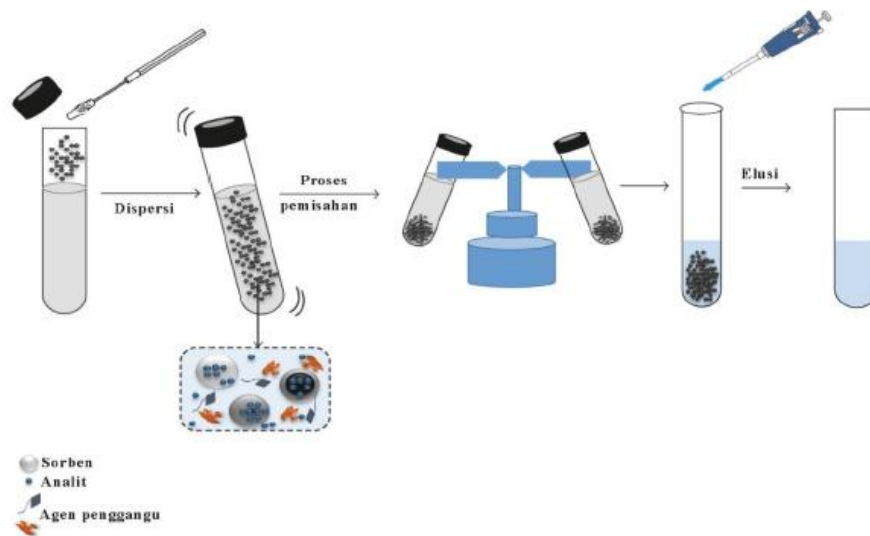
Proses analisis langsung terhadap polutan kontaminan seperti obat-obatan merupakan hal yang sulit dilakukan dikarenakan ditemukan dalam konsentrasi yang rendah dan dalam matriks kompleks sehingga diperlukan *pretreatment* sampel (Dimpe, *et al.*, 2016). *Pretreatment* sampel adalah salah satu langkah prosedur analitik yang penting sebelum analisis (Hashemi, *et al.*, 2018). *Pretreatment* sampel yang benar merupakan langkah penting untuk mendapatkan data yang baik (Câmara, *et al.*, 2022). *Pretreatment* sampel dilakukan dengan tujuan isolasi dan prakonsentrasi analit yang diinginkan, menghilangkan kontaminan matriks yang mengganggu deteksi analit dan/atau mempengaruhi reliabilitas analitis, dan perubahan analit untuk identifikasi atau pemisahan awal

(Arabi *et al.*, 2020).

*Solid-phase extraction* (SPE) adalah teknik yang dapat digunakan untuk persiapan dan pembersihan sampel (Dugheri *et al.*, 2021). SPE adalah metode pemisahan komponen berdasarkan perbedaan kemampuan adsorpsi adsorben padat pada setiap komponen dalam sampel cair (Sun *et al.*, 2021). SPE telah banyak digunakan, namun memiliki beberapa kekurangan seperti langkah pemuatan sampel yang memakan waktu (terutama untuk volume sampel yang besar), kehilangan pelarut, limbah sekunder yang besar, dan membutuhkan peralatan yang rumit dan mahal. dSPE saat ini telah dijadikan alternatif karena secara signifikan mengurangi waktu persiapan sampel dibandingkan dengan SPE konvensional. Selain itu dapat digunakan pada sampel kecil dan hanya membutuhkan sedikit pelarut (Nejad *et al.*, 2019).

*Dispersive Solid Phase Extraction* (dSPE) adalah metode pendekatan dari SPE konvensional di mana sorben didispersikan ke dalam matriks sampel (Chisvert *et al.*, 2019). Prinsip dasar dari teknik ini adalah dengan menambahkan sorben ke dalam ekstrak dengan volume yang dibuat tetap untuk menghilangkan interferensi matriks. Sentrifugasi suspensi yang dilakukan setelah ekstraksi memungkinkan proses pemisahan sorben dari larutan supernatan (Dugheri *et al.*, 2021). Hal ini memberikan dSPE memiliki berbagai kelebihan yaitu waktu yang lebih singkat dalam pengolahan sampel, penggunaan pelarut organik yang sedikit dan tidak memerlukan peralatan khusus (Mijangos *et al.*, 2016; Islas *et al.*, 2017). Selain itu dalam proses ekstraksi dSPE dapat menggunakan adsorben yang lebih rendah dari miligram. Kemampuan dispersi yang tinggi dari adsorben dapat menghasilkan interaksi yang maksimum antara analit dan adsorben sehingga proses ekstraksi menjadi lebih efisien (Orange *et al.*, 2020). Mekanisme dSPE ditunjukkan pada Gambar 2.





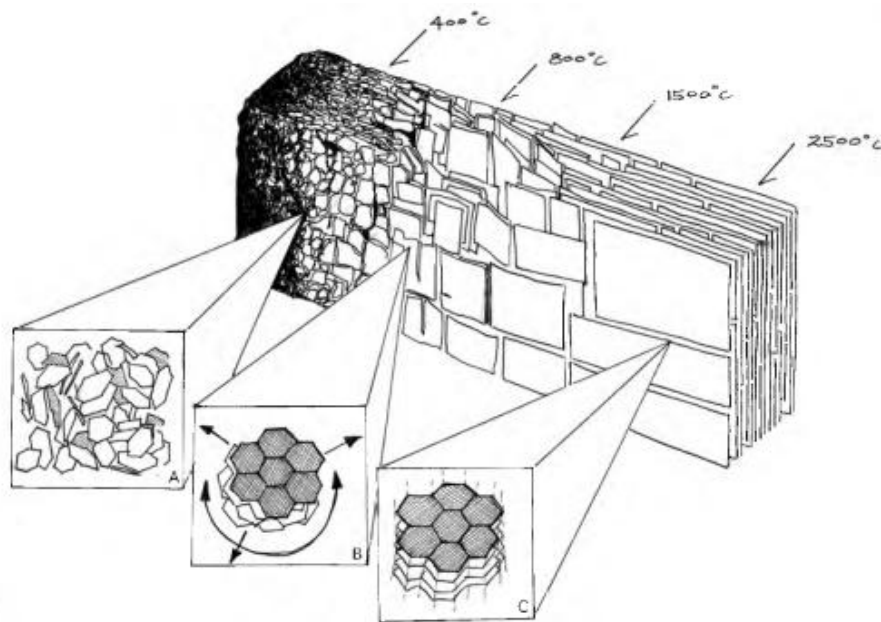
**Gambar 2.** Skema metodologi dSPE (Islas *et al.*, 2017)

Pemilihan adsorben dalam dSPE sangat penting dengan mempertimbangkan karakteristik kimia dan fisik agar interaksi antara adsorben dan analit dapat berlangsung secara maksimal. Adsorben yang digunakan dalam dSPE dalam penentuan residu antibiotik adalah padatan yang dimodifikasi secara kimiawi dengan penambahan beberapa senyawa kimia agar dapat lebih selektif terhadap analit yang diinginkan (Islas *et al.*, 2017). dSPE banyak digunakan dalam analisis dan deteksi kontaminan dan juga residu antibiotik karena efisien dan cepat (Song *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2019). Berbagai penelitian menemukan bahwa material karbon efektif untuk menghilangkan *ciprofloxacin* dari perairan (Chen *et al.* 2014).

### 2.3. Biokarbon

Biokarbon telah menarik banyak perhatian dalam penelitian karena sifatnya yang sangat baik seperti kandungan karbon yang tinggi, kapasitas pertukaran kation, luas permukaan spesifik yang besar dan struktur yang stabil (Rizwan *et al.*, 2016). Biokarbon adalah produk pemanasan biomassa tanpa adanya udara atau dengan udara yang terbatas pada suhu di atas 250°C melalui suatu proses yang disebut pirolisis. Sebuah fitur penentu yang penting dari biokarbon, mirip dengan arang,

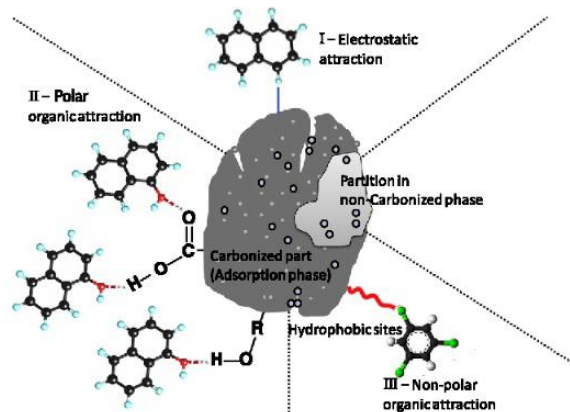
memiliki struktur cincin aromatic yang ditunjukkan pada Gambar 3. Struktur ini terbentuk selama pirolisis dan merupakan kuncinya sifat biokarbon sehubungan dengan mineralisasi atau adsorpsi (Lehmann and Joseph, 2015). Biokarbon memiliki proporsi komposisi unsur yang berbeda sehingga mempunyai sifat yang berbeda-beda bergantung dari bahan bakunya (Vaughn *et al.*, 2013). Bahan baku yang mengandung kandungan volatil yang tinggi dapat mengakibatkan rendahnya biokarbon yang dihasilkan (Kołodzyńska *et al.*, 2012).



**Gambar 3.** Struktur biokarbon (Lehmann and Joseph, 2015).

Adsorpsi merupakan mekanisme utama biokarbon dalam menghilangkan logam berat dan bahan organik (Gai *et al.*, 2014). Senyawa berbahaya pada lingkungan perairan dapat dihilangkan melalui proses adsorpsi oleh biokarbon (Brito *et al.*, 2020). Biokarbon telah banyak digunakan untuk menghilangkan kontaminan organik pada perairan (Zhang *et al.*, 2013). Salah satu kontaminan organiknya adalah *ciprofloxacin* dari lingkungan perairan. Struktur berpori dan gugus fungsi aromatik biokarbon memainkan peran penting dalam menyerap *ciprofloxacin* dari lingkungan perairan (Liu *et al.*, 2024).

Kontaminan organik dapat diserap oleh biokarbon melalui berbagai interaksi melalui (I) interaksi elektrostatis antara biokarbon dengan kontaminan organik, (II) gaya tarik elektrostatis antara biokarbon dan kontaminan organik yang polar, dan (III) gaya tarik elektrostatis antara biokarbon dan kontaminan organik yang non polar (Ahmad et al., 2014). Mekanisme interaksi antara biokarbon dan kontaminan organik ditampilkan pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Mekanisme interaksi biokarbon dengan kontaminan organik (Ahmad *et al.*, 2014)

### 2.3.1. Sintesis Biokarbon

Sintesis biokarbon dapat dilakukan melalui proses karbonisasi melalui pirolisis, gasifikasi dan karbonisasi hidrotermal. Sintesis biokarbon dilakukan dengan pirolisis, sedangkan arang diperoleh dengan cara gasifikasi dan karbonisasi hidrotermal (Wang *et al.*, 2019). Proses karbonisasi merupakan tahapan untuk memperkaya kandungan karbon pada material berkarbon dengan cara menghilangkan spesies non-karbon melalui dekomposisi termal (Nor *et al.*, 2013). Secara umum, biokarbon diproduksi pada suhu tinggi memiliki luas permukaan dan kandungan karbon yang lebih tinggi, terutama karena terhadap peningkatan volume pori mikro yang disebabkan oleh penghilangan senyawa organik yang mudah menguap pada suhu yang tinggi (Chen et al., 2008).

Pirolisis adalah proses penguraian bahan bakar pada suhu tinggi tanpa penambahan oksigen dari luar. Prosesnya dimulai dengan pengeringan biomassa dan selanjutnya dilakukan pemanasan. (Weber *et al.*, 2018). Pirolisis berlangsung dalam kondisi bebas oksigen pada suhu berkisar antara 300-900°C (Jin *et al.*, 2016b). Pirolisis biasanya terdiri dari pirolisis cepat dan pirolisis lambat. Perbedaan keduanya terdapat pada proses pemasukkan prekursor. Pada proses pirolisis cepat, prekursor ditambahkan ke dalam reactor setelah suhu mencapai nilai yang diinginkan dalam waktu yang berlangsung singkat. Sedangkan pada pirolisis lambat, prekursor dimasukkan ke dalam reaktor pada bagian awal proses pirolisis dan berlangsung dalam kisaran waktu antara setengah jam hingga beberapa jam. Pirolisis lambat biasanya mempunyai hasil biokarbon yang tinggi dibandingkan dengan pirolisis cepat (Bridgewater, 2012).

Proses gasifikasi berlangsung melalui agen gasifikasi (udara, oksigen, uap, dll.) hingga sebagian mengoksidasi prekursor. Gasifikasi memerlukan suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan proses pirolisis yaitu biasanya dengan suhu lebih tinggi dari 700°C dan sejumlah kecil oksigen dan uap (Hansen *et al.*, 2015). Namun biokarbon yang dihasilkan dari proses gasifikasi biasanya lebih rendah dibandingkan yang melalui proses pirolisis karena hasil biokarbon berbentuk gas. Pada proses karbonisasi hidrotermal, prekursor dicampurkan dengan air dalam reactor dengan suhu dibawah 250°C. Biokarbon yang dihasilkan dari karbonisasi hidrotermal memiliki kandungan karbon yang lebih tinggi dibandingkan dengan hasil pirolisis dan proses gasifikasi (Funke and Ziegler, 2010).

Kandungan oksigen yang terkandung gugus fungsi pada biokarbon dapat ditingkatkan melalui modifikasi menggunakan oksidator ((Xue *et al.*, 2012). Modifikasi dengan kalium permanganat juga bisa meningkatkan gugus fungsi yang mengandung oksigen dan dapat meningkatkan luas permukaan biokarbon (Wang *et al.*, 2015). Kapasitas adsorpsi biokarbon berhubungan langsung dengan sifat fisikokimianya. sifat-sifat seperti luas permukaan, distribusi ukuran pori, gugus fungsi dan kation kapasitas pertukaran, sedangkan sifat fisikokimia bervariasi dengan persiapan kondisi (Gai *et al.*, 2014). Untuk meningkatkan sifat

fisikokimia biokarbon untuk kondisi lingkungan yang berbeda proses, dimodifikasi dengan asam, alkali, oksidator dan modifikasi ion logam diadopsi (Ahmed *et al.*, 2016). Pengaruh modifikasi asam terhadap luas permukaan biokarbon bervariasi tergantung pada jenis dan konsentrasi asam (Peng *et al.*, 2015).

Metode *Hummers* umumnya digunakan untuk sintesis GO dengan cara *exfoliation* atau pengelupasan (Hashmi *et al.*, 2020). Metode ini dilakukan dengan cara menambahkan kalium permanganat (KMnO<sub>4</sub>) dan natrium nitrat (NaNO<sub>3</sub>) ke dalam larutan asam sulfat pekat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Costa *et al.*, 2021). Reaksi kimia utama yang terlibat dalam metode *Hummers* adalah oksidasi yang berarti memasukkan atau menambahkan molekul oksigen pada lapisan karbon murni. Reaksi ini terjadi antara lapisan karbon dan asam sulfat pekat dengan kalium permanganat dan natrium nitrat yang bertindak sebagai katalis (Dwandaru *dkk.*, 2019). Metode ini dipilih karena diharapkan dapat menambahkan molekul oksigen pada lapisan biokarbon sehingga lebih mudah terjadi adsorpsi terhadap *ciprofloxacin*.

### **2.3.2. Karakterisasi Biokarbon**

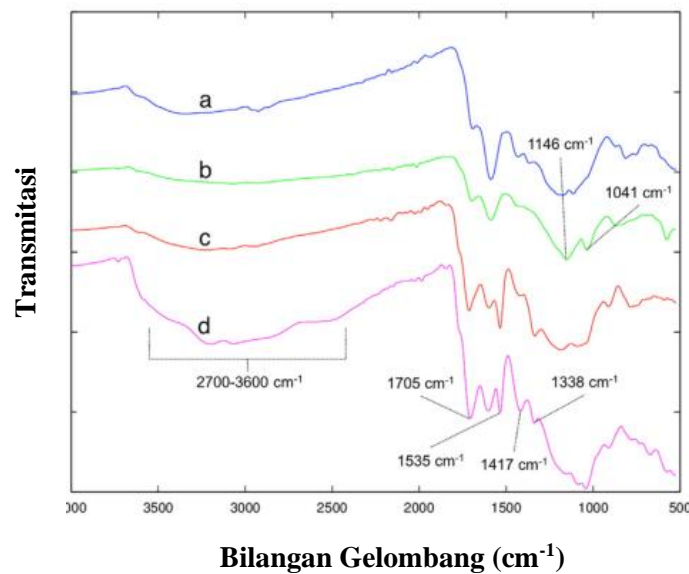
Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi, morfologi, dan bentuk kristal pada biokarbon.

#### **2.3.2.1. Fourier Transform Infrared (FTIR)**

*Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah sebuah teknik instrumental yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam bahan (gas, cair, dan padat) dengan menggunakan pancaran radiasi inframerah. Spektroskopi inframerah mengukur penyerapan radiasi IR yang dilakukan oleh setiap ikatan dalam molekul dan sebagai hasilnya menghasilkan spektrum yang umumnya ditetapkan sebagai % transmitansi versus bilangan gelombang (Khan *et al.*, 2018).

Spektrum FTIR biokarbon berdasarkan percobaan Anstey *et al.*, (2016) menunjukkan perubahan spektrum karena adanya penambahan asam. Spektrum a adalah biocarbon tanpa adanya penambahan asam. Spektrum b adalah biokarbon

yang ditambahkan asam sulfat menampilkan adanya puncak di sekitar  $1041\text{ cm}^{-1}$  –  $1146\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus sulfonat ( $\text{S} = \text{O}$ ). Spektrum c adalah biokarbon yang ditambahkan asam nitrat menampilkan adanya puncak  $1535\text{ cm}^{-1}$  dan  $1338\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus fungsi nitro ( $\text{N} - \text{O}$ ). Sedangkan spektrum D adalah biokarbon yang ditambahkan campuran keduanya menunjukkan adanya gugus karbonil ( $\text{C} = \text{O}$ ), karboksil, epoksi ( $\text{COC}$ ), dan gugus  $\text{C}-\text{H}$ . Spektrum FTIR biokarbon tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.



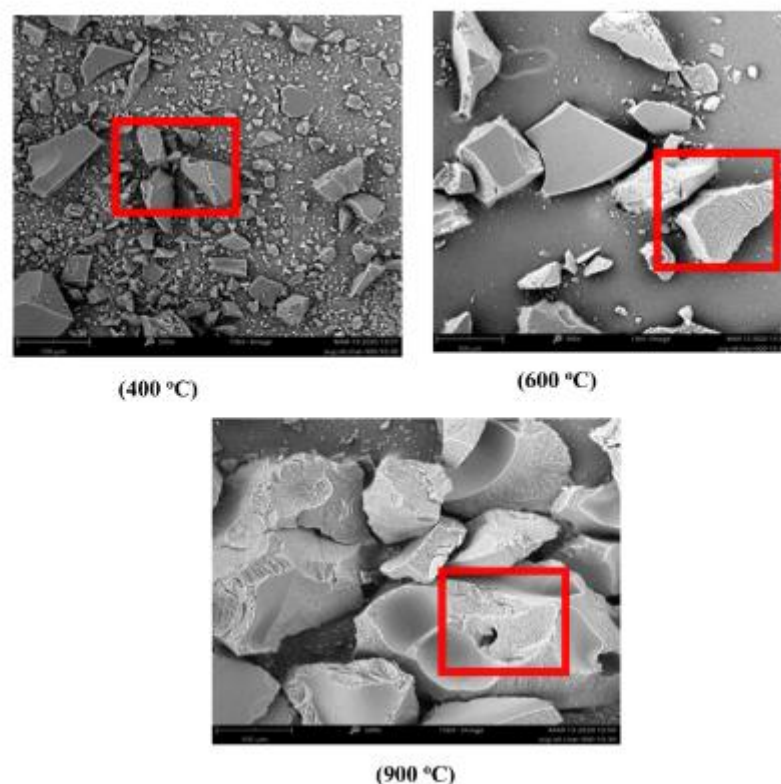
**Gambar 5.** Spektrum FTIR Biokarbon (a) Biokarbon Tanpa Penambahan Asam, (b) Biokarbon yang Ditambahkan Asam Sulfat, (c) Biokarbon yang Ditambahkan Asam Nitrat (d) Biokarbon yang Ditambahkan Keduanya (Anstey *et al.*, 2016)

### 2.3.2.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

*Scanning electron microscope* (SEM) merupakan salah satu jenis mikroskop yang dapat menggambarkan permukaan sampel melalui proses scan dengan menggunakan pancaran energi dari elektron. Interaksi antara elektron dengan atom-atom menghasilkan sinyal yang dapat memberikan informasi tentang permukaan topografi sampel, komposisi, dan sifat lainnya (Dwandaru *dkk*, 2019).

Hasil analisis SEM dari biokarbon menunjukkan permukaan yang kasar dengan pori-pori yang tidak beraturan. Morfologi permukaan biokarbon menunjukkan

bahwa biokarbon bersuhu lebih tinggi (600 dan 900 °C) menunjukkan sifat permukaan halus, dengan ukuran partikel lebih besar dibandingkan biokarbon bersuhu lebih rendah (400 °C), karena penghilangan sebagian besar pengotor. dari biokarbon. Biokarbon yang diperoleh pada suhu 400 °C biasanya menunjukkan struktur permukaan kasar, pori aktif kecil, dan partikel agak lunak. Hasil SEM ditunjukkan pada Gambar 6.

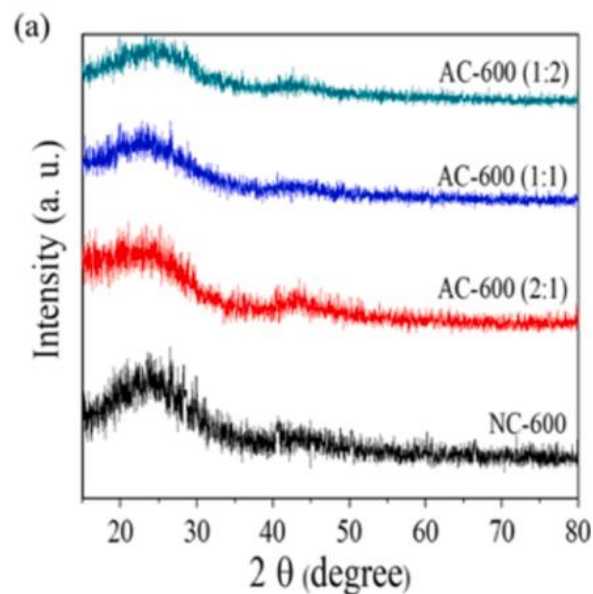


**Gambar 6.** Hasil SEM biokarbon (Mihsra *et al.*, 2022)

### 2.3.2.3. *X-ray diffraction (XRD)*

*X-ray diffraction (XRD)* digunakan untuk menganalisis interaksi antara sinar-x dengan atom yang tersusun dalam bentuk kristal. Analisa yang digunakan adalah mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa dari pola pembiasan cahaya akibat dari berkas cahaya yang dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya (Agus *dkk*, 2012). XRD digunakan untuk menentukan bentuk kristal dari molekul (Hashmi *et al.*, 2020).

Sebagian besar penelitian telah mengungkapkan bahwa difraksi sinar-x dari biokarbon adalah struktur amorf (Keiluweit *et al*, 2010; Singh *et al*, 2010; Yuan *et al*, 2011). Puncak di sekitar  $24^\circ$  merupakan puncak karakteristik bahan karbon. Penurunan intensitas puncak XRD dan perluasan puncak menunjukkan adanya peningkatan sifat amorf dari karbon yang diperoleh (Aslam *et al.*, 2021). Spektrum XRD dari biokarbon ditunjukkan pada Gambar 7.



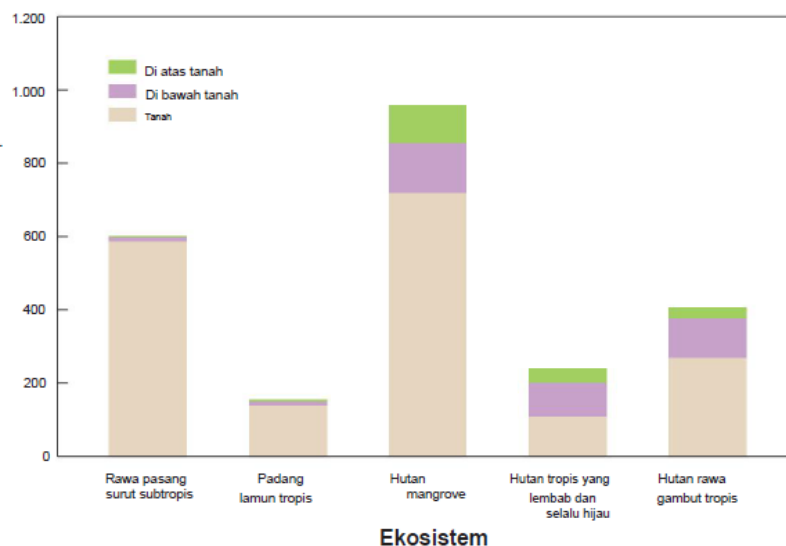
**Gambar 7.** Spektrum XRD dari biokarbon (Aslam *et al.*, 2021)

#### 2.4. Bakau

Tanaman bakau memiliki sekitar 70 jenis spesies dengan 40 jenis genus dan 25 jenis famili dengan 25 spesies termasuk kedalam famili *Rhizophoraceae* dan *Avicenniaceae* serta berbagai kelompok terdapat di hutan hujan dataran rendah, rawa air tawar, dan rawa asin. Hutan bakau mengandung karbon sebanyak 75–95% dalam bentuk cadangan besar di bawah tanah pada akar-akar yang sudah mati (Alongi, 2018). Indonesia merupakan negara yang memiliki jumlah pulau terbanyak di dunia sehingga Indonesia juga memiliki wilayah dengan pantai terpanjang di dunia. Adanya pantai yang sangat luas maka terdapat banyak tanaman bakau di sekitarnya. Kayu kering dari hutan bakau ini banyak



dimanfaatkan untuk kayu bakar dan arang (Budianto *et al*, 2019). Arang bakau dapat dijadikan sebagai prekursor karbon karena kelimpahannya dan biayanya rendah (Han, *et al.*, 2016). Ekosistem hutan mangrove memiliki fungsi salah satunya sebagai penyimpan karbon dalam bentuk biomassa (Mandari *dkk*, 2016). Pada ekosistem tanaman bakau tersimpan karbon di atas tanah dalam biomassa tumbuhan pada batang dan daun, dan di bawah tanah dalam biomassa tumbuhan pada sistem akar dan rimpang (Heriyanto *dkk*, 2016). Hutan bakau memiliki simpanan karbon lebih banyak dibandingkan ekosistem lainnya (Alongi, 2014) yang ditampilkan pada Gambar 8.



**Gambar 8.** Perbandingan jumlah karbon di berbagai ekosistem (Alongi, 2014).

Sudah banyak penelitian yang melaporkan bahwa karbon dapat disintesis dari tanaman bakau. Salah satunya penelitian terkait sintesis karbon adalah penelitian Pal *et al.* (2019) yang melaporkan bahwa tanaman bakau dapat menjadi prekursor yang sangat menjanjikan untuk mensintesis karbon. Selain itu, Islam *et al.* (2019) menyimpulkan dari hasil penelitiannya bahwa hasil sintesis karbon dari tanaman bakau lebih baik dibandingkan yang komersial.

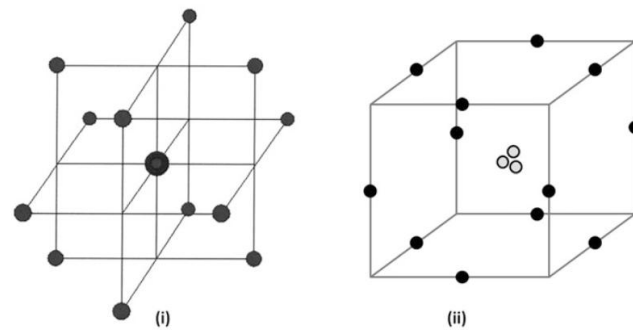
## 2.5. *Respon Surface Methodology (RSM)*

Optimasi adalah proses yang banyak digunakan untuk menemukan yang hasil

terbaik dari antara semua keadaan yang ada. Sebagian besar metode analisis dan proses adsorpsi dioptimalkan menggunakan pendekatan konvensional. Pendekatan ini melibatkan banyak perlakuan (Rahman *et al.*, 2021). Oleh karena itu proses optimasi dengan metode konvensional membutuhkan waktu yang lama dan prosesnya rumit (Najafpoor *et al.*, 2019). Metode optimasi konvensional hanya dapat menganalisis perubahan satu variabel dalam satu waktu dan variabel lainnya diatur dalam keadaan konstan. Namun metode konvensional tidak dapat menentukan interaksi yang kompleks di antara variabelnya (Darvishmotevalli *et al.*, 2019).

*Response Surface Methodology* (RSM) adalah sebuah metode matematika dan statistik yang bertujuan untuk mengoptimalkan respon yang dipengaruhi oleh beberapa variabel independen. RSM digunakan untuk merancang eksperimen dengan meminimalisir jumlah eksperimen yang dipengaruhi faktor dan level tertentu (Chelladurai *et al.*, 2020). RSM adalah salah satu desain eksperimental yang paling sering digunakan karena RSM dapat menganalisis pengaruh dari beberapa faktor dan interaksi diantaranya bahkan lebih dari satu variabel respon (Reji *et al.*, 2022).

Salah satu desain dari RSM yang paling banyak digunakan adalah *Box–Behnken design* (BBD). BBD adalah desain RSM yang sangat efisien dalam memberikan informasi secara eksklusif tentang pengaruh variabel eksperimen dan menentukan kesalahan dalam eksperimen secara keseluruhan dengan jumlah proses minimum. BBD adalah desain RSM dengan tiga level yang diberi kode 1, 0, dan +1. Jumlah faktor dalam BBD yang dapat digunakan berkisar antara 3 dan 21. Titik-titik faktorial BBD terdapat pada simpul-simpul kubus, bukan pada sudut-sudut kubus jika ditampilkan dalam Gambar 9 berupa diagram representasi kubik (Beg, 2021).



**Gambar 9.** Gambaran desain metode BBD (Beg, 2021).

Persamaan regresi untuk memprediksi respon yang biasa digunakan adalah persamaan regresi polinomial orde kedua seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 1. Persamaan berikut digunakan untuk memprediksi respon dengan mempertimbangkan parameter masukan.

$$S = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

dimana,  $S$  adalah respon,  $a_0$  adalah rata-rata respon;  $a_i$ ,  $a_j$ , dan  $a_{ij}$  adalah koefisien respon. Istilah kedua, ketiga, dan keempat masing-masing mewakili efek linier, urutan lebih tinggi, dan interaksi (Chelladurai *et al.*, 2020).

Salah satu penelitian terkait RSM dilakukan oleh Siddiqui *et al.* (2020) yang melakukan optimasi biokarbon menggunakan RSM. Penelitian serupa juga dilakukan Saadat *et al.* (2018) dimana RSM digunakan mencari kondisi optimal dari biokarbon yang digunakan untuk menghilangkan kontaminan dalam air.

### III. METODE PERCOBAAN

#### 3.1. Waktu dan Tempat Pelaksanaan

Penelitian ini akan dilaksanakan pada bulan Februari 2024 – Mei 2024 di Laboratorium Analitik FMIPA Universitas Lampung. Karakterisasi *Graphene Oxide* menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan di Unit Pelayanan Teknis Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi (UPT- LTSIT) Universitas Lampung serta *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan di Universitas Negeri Padang. Uji adsorpsi antibiotik *ciprofloxacin* menggunakan Spektrofotometer *Ultraviolet-Visible* (Uv-Vis) dilakukan Laboratorium Anorganik Fisik Universitas Lampung.

#### 3.2. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah gelas *beaker*, labu erlenmeyer, labu ukur, neraca analitik, tabung reaksi, mortar dan alu, *magnetic stirrer*, *spinbar*, *sentrifuge*, *oven*, corong kaca, pipet volume, kertas saring, cawan kurs, batang pengaduk, spatula, pH meter. Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi adalah *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan Spektrofotometer *Ultraviolet-Visible* (Uv-Vis).

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah ranting tanaman bakau,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Supelco Sigmaaldrich),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat (Supelco Sigmaaldrich),  $\text{KMnO}_4$  (MerckTM),  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (Supelco Sigmaaldrich),  $\text{BaCl}_2$  (MerckTM), antibiotik standar CIP, HCl 37%, NaOH, trietanolamin, asam ortoposfat, methanol (Supelco Sigmaaldrich), etanol (Supelco Sigmaaldrich), asam asetat glasial (Smart-Lab), dan akuades.

### 3.3. Prosedur Kerja

#### 3.3.1. Pembuatan Biokarbon Menggunakan Metode *Hummers* Termodifikasi

##### 3.3.1.1. Pembuatan Biokarbon dari Limbah Bakau

Ranting bakau yang diperoleh dari Ekowisata Mangrove Desa Gebang “Petengoran” Kec. Teluk Pandan, Kabupaten Pesawaran, Provinsi Lampung dibersihkan dan dikeringkan dibawah sinar matahari. Kayu bakau yang telah bersih dan kering, kemudian dipanaskan pada suhu 110° C selama 2 jam untuk menghilangkan abu serta zat-zat yang larut dalam air (Astuti *et al.*, 2016). Selanjutnya dikarbonisasi dengan cara dibakar dalam wadah logam kedap udara (secara pirolisis sederhana) selama kurang lebih 3 jam sehingga diperoleh arang atau karbon kayu bakau dan dihaluskan menggunakan alat penggiling lalu diayak menggunakan pengayak berukuran 106 mesh.

Arang hasil karbonisasi ditimbang sebanyak 5 gram kemudian dimasukkan ke dalam gelas beaker 1000 mL, lalu ditambahkan akuades sebanyak 500 mL dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 600 rpm, selanjutnya ditambahkan larutan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 4 mL dan kecepatan putaran dinaikkan sampai 900 rpm pada suhu ruang. pH larutan campuran diubah hingga mendekati pH 2 dengan penambahan HCl 1 M secara perlahan, setelah itu dilakukan pengadukan pada suhu 60 °C selama 5 jam. Larutan disentrifugasi untuk memisahkan supernatan dari endapan *graphite*. Endapan dicuci dengan akuades hingga pH 7 (netral), selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 50 °C selama 8 jam dan dilanjutkan dengan suhu 110 °C selama 5 jam. Sampel yang telah dioven dimasukan ke dalam desikator (Dewi, 2020).

##### 3.3.1.2. Pembuatan Biokarbon Termodifikasi

Sebanyak 1 gram biokarbon dimasukkan ke dalam gelas kimia di lemari asam, kemudian ditambahkan 23 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* dalam penangas es (0 °C) selama 30 menit. Larutan campuran

ditambahkan 3 gram  $\text{KMnO}_4$  secara perlahan dan suhu dipertahankan di bawah  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , kemudian diaduk pada suhu  $35\text{ }^\circ\text{C}$  selama 30 menit, selanjutnya tambahkan 46 mL akuades secara perlahan dan terjadi kenaikan suhu hingga  $98\text{ }^\circ\text{C}$ , lalu didiamkan selama 15 menit (Li *et al.*, 2013).

Akuades sebanyak 140 mL ditambahkan ke dalam campuran, diikuti dengan penambahan 10 mL larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% sembari diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Suspensi yang terbentuk dicuci berulang kali dengan larutan HCl 5% sampai sulfat menghilang, diuji dengan barium klorida lalu dicuci dengan akuades secara berulang hingga pH 5, kemudian larutan dipisahkan dengan endapan menggunakan sentrifugasi pada kecepatan 5000 rpm selama 10 menit. Endapan yang dihasilkan didispersikan dalam 450 mL akuades dan disonikasi selama 2 jam, lalu disaring dan endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam (Li *et al.*, 2013).

### **3.3.2. Karakterisasi Biokarbon**

Karakteristik gugus fungsi pada biokarbon diidentifikasi menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Morfologi, identifikasi unsur, dan komposisi kuantitatif graphene oxide diidentifikasi menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*). Karakterisasi dengan XRD digunakan untuk menentukan bentuk kristal dari molekul. Hasil karakterisasi biokarbon dari sintesis tanaman bakau.

### **3.3.3. Pembuatan Larutan Induk *Ciprofloxacin* 500 ppm**

Larutan induk antibiotik *ciprofloxacin* 500 ppm dibuat dengan cara melarutkan 50 mg padatan antibiotik *ciprofloxacin* dengan akuades dalam labu takar 100 mL hingga tanda tera dan dihomogenkan. Kemudian dilakukan pengenceran pada larutan induk hingga didapati larutan standar untuk pembuatan kurva kalibrasi.

### 3.3.4. Optimasi dSPE menggunakan RSM

Desain eksperimen pada dSPE dilakukan dengan metode *Box–Behnken design* (BBD) dengan 3 level variabel berupa maksimal (+1), medium (0), dan minimal (-1) pada faktor massa adsorben, pH, waktu kontak, dan konsentrasi *ciprofloxacin* (Tabel 1). Berdasarkan desain eksperimen menggunakan *software Design Expert 13.0*, dihasilkan 15 percobaan yang ditunjukkan pada Tabel 2. Hasil % adsorpsi yang didapatkan dari uji dSPE dijadikan sebagai variabel respon yang akan dianalisis dengan ANOVA dan dibuat grafik RSM untuk mengetahui kondisi optimum dSPE CIP dengan adsorben biokarbon.

**Tabel 1. Level variabel independen dalam desain BBD**

<b>Faktor</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
Massa adsorben biokarbon (mg)	10	20	40
pH	2	7	10
Waktu kontak (menit)	20	40	60

**Tabel 2. Desain eksperimen BBD**

<b>Run</b>	<b>Massa adsorben (mg)</b>	<b>pH</b>	<b>Waktu kontak (menit)</b>
1	40	10	40
2	25	2	20
3	25	10	60
4	25	2	60
5	10	2	40
6	10	6	60
7	25	6	40
8	40	2	40
9	10	6	20
10	25	6	40
11	25	6	40
12	40	6	20
13	10	10	40
14	25	10	20
15	40	6	60

Pada penelitian ini, percobaan dilakukan secara bergantian dan sesuai dengan nilai

yang diberikan pada desain BBD (Tabel 2). Untuk setiap sampel, larutan *ciprofloxacin* dengan konsentrasi tertentu dicampurkan dengan adsorben biokarbon dalam jumlah tertentu dalam kondisi pH dan waktu kontak yang sudah ditentukan sesuai dengan desain BBD (Tabel 2). Biokarbon dipisahkan dengan sentrifugasi dan filtrasi, sehingga konsentrasi *ciprofloxacin* yang tersisa dalam larutan diukur dengan spektrofotometri UV-Vis. Persentase adsorpsi antibiotik dianggap sebagai variabel respon menurut Persamaan 2.

$$Adsorpsi (\%) = \frac{C_o - C_x}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

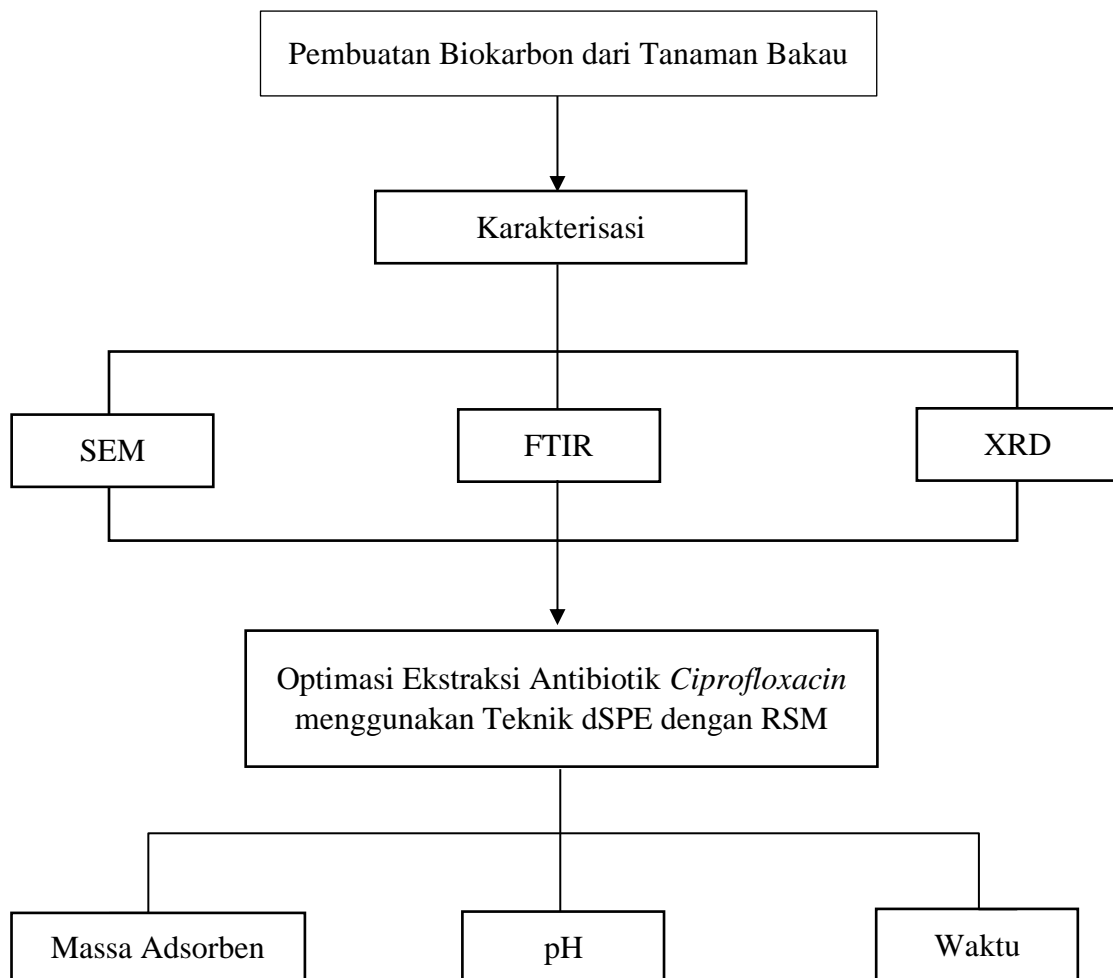
Keterangan :

$C_o$  = Konsentrasi awal *ciprofloxacin*

$C_x$  = Konsentrasi akhir *ciprofloxacin* setelah adsorpsi dalam larutan (ppm)



Adapun untuk skema penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 10.



**Gambar 10.** Diagram alir penelitian.

## V. SIMPULAN DAN SARAN

### 5.1. Simpulan

Berdasarkan pembahasan hasil penelitian, maka diperoleh simpulan :

1. Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan ekstraksi biokarbon dari tanaman bakau yang dibuktikan dengan hasil karakterisasi FTIR, XRD dan SEM.
2. Berdasarkan analisis dari RSM bahwa interaksi faktor penyerapan adsorpsi biokarbon terhadap *ciprofloxacin* yang memiliki persen terbesar adalah interaksi antara massa biokarbon dengan pH yang menunjukkan biokarbon dengan massa 10–12 mg dalam kondisi pH 6 – 9 merupakan kondisi optimum dengan penyerapan adsorpsi >60%.
3. Kondisi optimum adsorpsi *ciprofloxacin* oleh biokarbon yang berasal dari tanaman bakau berdasarkan analisis RSM yaitu pada massa 21,64 mg dalam pH 5,98 dan waktu kontak 57,18 menit dengan persen adsorpsi sebesar 35,83%.

### 5.2. Saran

Berdasarkan hasil yang diperoleh, maka pada penelitian selanjutnya disarankan untuk:

1. Melakukan uji menggunakan 3 interaksi variabel sekaligus.
2. Menggunakan penelitian ini sebagai acuan dengan menggunakan limbah lain.
3. Menggunakan penelitian ini sebagai acuan tetapi dengan metode modifikasi yang lain.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., Ok, Y. S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. **99**: 19–33.
- Ahmadzadeh, S., Asadipour, A., Pournamdari, M., Behnam, B., Rahimi, H. R., and Dolatabadi, M. 2017. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode; optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. **109**: 538-547.
- Anstey, A., Vivekanandhan, S., Uribe, A. R., Misra M., Mohanty, A. K. 2016. Oxidative Acid Treatment and Characterization of New Biocarbon from Sustainable *Miscanthus* Biomass. *Science of The Total Environment*. **550**: 241-247.
- Aslam, M. A., Ding, W., Rehman, S., Hassan, A., Bian, Y., Liu, Q., and Sheng, Z. 2021. Low cost 3D bio-carbon foams obtained from wheat straw with broadened bandwidth electromagnetic wave absorption performance. *Applied Surface Science*. **543**:148785.
- Astuti, W., Hermawan, R. A., Mukti, H., and Sugiyono, N. R. 2016. Preparation of Activated Carbon from Mangrove Propagule Waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Activation for Pb<sup>2+</sup> Adsorption. *AIP Conf. Proc.* **1788**: 030082.
- Beg, S. 2021. *Design of Experiments for Pharmaceutical Product Development*. Springer. Singapore. 78–79.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., and Escaleira, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* .**76**: 965–977.
- Brisebois, P. P. and Siaj, M. 2020. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *J. Mater. Chem. C*. **8**: 1517-1547.
- Bieda, A., Perec, A., and Zalas, A. 2023. Modeling and Optimization of Geraniol ((2E)-3,7-Dimethyl-2,6-Octadiene-1-ol) Transformation Process Using Response Surface Methodology (RSM). *Catalysts*. **13**: 320.

- Budianto, A., Kusdarini, E., Effendi, S S W., & Aziz, M. 2019. The Production of Activated Carbon from Indonesian Mangrove Charcoal. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **462**: 012006.
- Büyüktiryaki, S., Keçili, R., and Hussain, C. M. 2020. Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects. *Trends in Analytical Chemistry*. **127**: 115893.
- Cao, N., and Zhang, Y. 2015. Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization. *Journal of Nanomaterials*. 168125.
- Chelladurai, S. J. S., Murugan, Ray, A. P., Upadhyaya, M., Narasimharaj, V., and Gnanasekaran. 2020. Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. *Materials Today: Proceedings*. **37**: 1301-1304.
- Chen, H., Gao, B., and Li, H. 2014. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*. **282**: 201-207.
- Chisvert, A., Cardenas, S., and Lucena, R. 2018. Dispersive micro-solid phase extraction. *Journal of Trends in Analytical Chemistry*. **112**: 226-233.
- Chuiprasert, J., Srinives, S., Boontanon, N., Polprasert, C., Ramungul, N., Lertthanaphol, N., Karawek, A., and Boontanon, S. K. 2023. Electrochemical Sensor Based on a Composite of Reduced Graphene Oxide and Molecularly Imprinted Copolymer of Polyaniline–Poly(*o*-phenylenediamine) for Ciprofloxacin Determination: Fabrication, Characterization, and Performance Evaluation. *ACS Omega*. **8**: 2564–2574.
- Darvishmotevalli, M., Zarei, A., Moradnia, M., Noorisepehr, M., and Noorisepehr, H. 2019. Optimization of saline wastewater treatment using electrochemical oxidation process: Prediction by RSM method. *MethodsX*. **6**: 1101-1113.
- Dewi, K. 2020. *Sintesis Dan Karakterisasi Natural Graphite dan Graphite Oxide (GO) Dari Limbah Tongkol Jagung*. Universitas Pertamina. Jakarta.
- Dugheri, S., Marrubini, G., Mucci, N., Cappelli, G., Bonari, A., Pompilio, I., Trevisani, L., and Arcangeli, G. 2021. A review of micro-solid-phase extraction techniques and devices applied in sample *pretreatment* coupled with chromatographic analysis. *Ak Journals*. **33** (2): 99–111.
- Dwandaru, W. S. B., Wijaya, R. I. W., dan Parwati, L. D. 2019. *Nanomaterial Graphene Oxide Sintesis Dan Karakterisasinya*. UNY Press. Yogyakarta.

- Faghiri, F. and Ghorbani, F. 2019. Synthesis of graphene oxide nanosheets from sugar beet bagasse and its application for colorimetric and naked eye detection of trace  $\text{Hg}^{2+}$  in the environmental water samples. *Microchemical Journal*. **152**: 104332.
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., Liu, H., 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *Plos One*. **9** (12): e113888.
- Gan, L., Li, B. Chen, Y., Yu, B., and Chen, Z. 2018. Green synthesis of reduced graphene oxide using bagasse and its application in dye removal: a waste-to-resource supply chain. *J. chemosphere*. **11**: 181.
- Gayen, P., and Chaplin, B. P. 2016. Selective Electrochemical Detection of Ciprofloxacin with a Porous Nafion/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Film Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **8**: 3.
- Gholami, Z., Azqhandi, M. H. A., Sabzevari, M. H., and Khazali, F. 2023. Evaluation of least square support vector machine, generalized regression neural network and response surface methodology in modeling the removal of Levofloxacin and Ciprofloxacin from aqueous solutions using ionic liquid @Graphene oxide@ionic liquid NC. *Alexandria Engineering Journal*. **73**: 593–606.
- Gupta, A. and Garg, A. 2017. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. *Journal of Chemosphere*. **193**: 1181-1188.
- Han, Y., Chung, D., Nakabayashi, K., Chung, J., Miyawaki, J., and Yoon, S. 2016. Effect of heat pre-treatment conditions on the electrochemical properties of mangrove wood-derived hard carbon as an effective anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. **213**: 432-438.
- Hashmi, A., Singh, A. K., Jain, B., and Singh, A. 2020. Muffle atmosphere promoted fabrication of graphene oxide nanoparticle by agricultural waste. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **28** (8) :1-10
- Heriyanto, N. M., Subiandono, dan Endro. 2016. Peran Biomasa Mangrove dalam Menyimpan Karbon di Kubu Raya, Kalimantan Barat. *Jurnal Analisis Kebijakan*. **1**: 31.
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., and Ighalo, J. O. 2021. Adsorption of Ciprofloxacin from Water: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **93**: 57-77.

- Indherjith, S., Karthikeyan, S., Monica, J. H. R., and Kumar, K. K. 2018. Grapheneoxide & reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: An alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin. *Journal of Separation Science and Technology*. **54** (5): 667-674.
- Islam, A., Thu, K., and Saha, B. B. 2018. Specific heat capacity of mangrove and waste palm trunk in raw, carbonized and activated form. *Proceedings of International Exchange and Innovation Conference on Engineering & Sciences (IEICES)* **4**: 151-152.
- Islas, G., Ibarra, I. S., Hernandez, P., Miranda, J. M., and Cepeda, A. 2017. Dispersive Solid Phase Extraction for the Analysis of Veterinary Drugs Applied to Food Samples: A Review. *International Journal of Analytical Chemistry*. **2017** (2):1-16.
- Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., and Asiri, A. M. 2018. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization*. In: Sharma, S., Ed., *Handbook of Materials Characterization*, Springer, Cham. 317-344.
- Kołodzyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapiński, W., Hubicki, Z., 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal* **197**: 295-305.
- Kumar, S., Karfa, P., Majhi, K. C., and Madhuri, R. 2020. Photocatalytic, fluorescent BiPO<sub>4</sub>@Graphene oxide based magnetic molecularly imprinted polymer for detection, removal and degradation of ciprofloxacin. *Materials Science & Engineering C*. **111**: 110777.
- Larsson, D. G. J. 2014. Antibiotics in the environment. *Upsala Journal of Medical Sciences*. **119**: 108–112.
- Lehmann, J. and Joseph, S. 2017. *Biochar for Environmental Management*. 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN.
- Li, F., Zhao, D. L., Bai, L. Z., and Zhang, D. D. 2013. Fabrication of nano hollow graphene oxide spheres via water-in-oil emulsion. *Applied Mechanics and Materials*. **320** (1): 540–543.
- Li, B., Jin, X., Lin, J., and Chen, Z. 2018. Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*. **189** (2018): 128-134.
- Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie. S., Yin, W., Ma. J., and Shang, X. 2018. Study of ciprofloxacin removal by biokarbon obtained 2 from used tea leaves. *Journal of Enviromental sciences*. **73**: 20-30.

- Lou, L., Wu, B., Wang, L., Lou, L., Xu, X., Hou, J., Xun, B., Hu, B., and Chen, Y. 2011. Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biokarbon. *Bioresource Technology*. **102** (5): 4036-4041.
- Lu, W., Liu, J., Li, J., Wang, X., Lv, M., Cui, R., and Chen, L. 2019. Dual-template molecularly imprinted polymers for dispersive solid-phase extraction of fluoroquinolones in water samples coupled with high performance liquid chromatography. *Journal of The Royal Society of Chemistry*. **144** (4): 1292-1302.
- Ma, W. and Row, K. H. 2021. Hydrophilic deep eutectic solvents modified phenolic resin as tailored adsorbent for the extraction and determination of levofloxacin and ciprofloxacin from milk. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **413** (2): 4329–4339.
- Mandari, D. Z., Gunawan, H., and Isda, M. N. 2016. Penaksiran Biomassa dan Karbon Tersimpan pada Ekosistem Hutan Mangrove di Kawasan Bandar Bakau Dumai. *Jurnal Riau Biologia*. **1** (3): 17-23.
- Madondo, N. I., Rathilal, S., Bakare, B. F. 2022. Utilization of Response Surface Methodology in Optimization and Modelling of a Microbial Electrolysis Cell for Wastewater Treatment Using Box–Behnken Design Method. *Catalysts*. **12** (9): 22.
- Mijangos, L., Bizkarguenaga, E., Prieto, A., Fernández, L. A., and Zuloaga, O. 2016. Simultaneous determination of a variety of endocrine disrupting compounds in carrot, lettuce and amended soil by means of focused ultrasonic solid–liquid extraction and dispersive solid–phase extraction as simplified clean-up strategy. *Journal of Chromatography*. **1389**: 8-18.
- Mohr, K. I. 2016. *History of Antibiotics Research*. Springer International Publishing. Switzerland.
- Naik, M. J. P., Debbarma, J., Saha, M., and Bhargava, A. 2020. Graphene oxide nanoflakes from various agrowastes. *Materialwiss. Werkstofftech*. **51**: 368–374.
- Najafpoor, A. A., Sani, O. N., Alidadi, H., Yazdani, M., Fezabady, A. A. N., and Taghavi, M. 2019. Optimization of ciprofloxacin adsorption from synthetic wastewaters using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: An experimental design based on response surface methodology. *Colloid and Interface Science Communications*. **33**: 100212.

- Nejad, L. M., Pashaeib, Y., Daraei, B., Forouzeshd, M., and Shekarchie, M. 2019. Graphene Oxide-Based Dispersive-Solid Phase Extraction for Preconcentration and Determination of Ampicillin Sodium and Clindamycin Hydrochloride Antibiotics in Environmental Water Samples Followed by HPLC-UV Detection. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. **18** (2): 642-657.
- Nor, N. M., Chung, L. L., Teong, L. K., and Mohamed, A. R. 2013. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1**: 658–666.
- Orange, S. J., Taghvimi, A., Dastmalchi, S., and Javadzadeh, Y. 2020. Silica-Functionalized Nano-Graphene Oxide Composite as Potent-Dispersive Solid-Phase Extraction Adsorbent of Methylphenidate from Urine Samples. *Arabian Journal for Science and Engineering*. **45**: 4697–4704.
- Pal, A., Uddin, K., Thu, K., Saha, B., Kil, H., Yoon, S., and Miyawaki, J. 2019. Synthesis of High Grade Activated Carbons from Waste Biomass. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. **8**: 104257.
- Peng, X.M., Hu, F.P., Lam, F.L.Y., Wang, Y.J., Liu, Z.M., and Dai, H.L. 2015. Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. *Journal of Colloid Interface Sci*. **460**: 349–360.
- Rahman, N. and Varshney, P. 2021. Facile Synthesis and Characterization of Zn(II)-Impregnated Chitosan/Graphene Oxide: Evaluation of Its Efficiency for Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solution. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **31**: 3595–3612.
- Reji, M. and Kumar, R. 2022. Response surface methodology (RSM): An overview to analyze multivariate data. *Indian Journal of Microbiology Research*. **9** (4): 241–248.
- Rizwan, M., Ali, S., Qayyum, M.F., Ibrahim, M., Ziaurrehman, M., Abbas, T., Ok, Y.S., 2016. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*. **23**: 2230-2248.
- Salari, M. 2022. Optimization by Box–Behnken Design and Synthesis of Magnetite Nanoparticles for Removal of The Antibiotic from An Aqueous Phase. *Adsorption Science & Technology*. **1**: 1–13.
- Song, X., Zhou, T., Li, J., Su, Y., Xie, J., and He, L. 2018. Determination of macrolide antibiotics residues in pork using molecularly imprinted dispersive solid-phase extraction coupled with LC–MS/MS. *Journal of Separation Science*. **41**: 1138-1148.



- Stachelek, M., Zalewska, M., Grochocka, E. K., Sakowski, T., and Bagnicka, E. 2021. Overcoming bacterial resistance to antibiotics: the urgent need – a review. *Ann. Anim. Sci.* **21** (1): 63–87.
- Sun, K., Keiluweit, M., Kleber, M., Pan, Z., Xing, B., 2011. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biokarbons as a function of molecular structure. *Bioresource Technology.* **102**: 9897–9903.
- Sun, D., Song, Z., Zhang, Y., Wang, Y., Lv, M., Liu, H., Wang, L., Lu, W., Li, J., and Chen, L. 2021. Recent Advances in Molecular-Imprinting-Based Solid-Phase Extraction of Antibiotics Residues Coupled with Chromatographic Analysis. *Frontiers in Environmental Chemistry.* **2**: 703961.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., 2011. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biokarbon amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere.* **82**: 1431–1437.
- Vaughn, S. F., Kenar, J. A., Thompson, A. R., Peterson, S. C., 2013. Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Industrial Crops and Products.* **51**: 437-443.
- Wafiq, A., Reichel, D., Hanafy, M., 2016. Pressure influence on pyrolysis product properties of raw and torrefied Miscanthus: Role of particle structure. *Fuel.* **179**: 156-167.
- Wang, Y., Pan, C., Chu, W., Vipin, A. K., and Sun, L. 2019. Environmental Remediation Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide: Adsorption and Catalysis. *Nanomaterials.* **9** (3): 439.
- Wang, Z., Wang, X., Tian, H., Wei, Q., Liu, B., Bao, G., Liao, M., Peng, J., Huang, X., and Wang, L. 2019. High through-put determination of 28 veterinary antibiotic residues in swine wastewater by one-step dispersive solid phase extraction sample cleanup coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chemosphere.* **230**: 337-346.
- Xu, R., Xiao, S., Yuan, J., and Zhao, A. 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biokarbons derived from crop residues. *Bioresource Technology.* **102**: 4036–4041.
- Ye, X., Shi, Y., Shen, L., Su, P., and Bao, N. 2020. Optimization of Spray-Drying Process with Response Surface Methodology (RSM) for Preparing High Quality Graphene Oxide Slurry. *Processes.* **9**: 1116.