

**OPTIMASI DAN VALIDASI METODE *DISPERSIVE SOLID PHASE
EXTRACTION* (DSPE) MENGGUNAKAN *GRAPHENE OXIDE* DARI
LIMBAH KULIT SINGKONG (*Manihot Utilissima*) UNTUK PENENTUAN
RESIDU ANTIBIOTIK TETRASIKLIN**

(TESIS)

Oleh

Purna Pirdaus

2127011007



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2024**

ABSTRAK

OPTIMASI DAN VALIDASI METODE *DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION* (DSPE) MENGGUNAKAN *GRAPHENE OXIDE* DARI LIMBAH KULIT SINGKONG (*Manihot Utilissima*) UNTUK PENENTUAN RESIDU ANTIBIOTIK TETRASIKLIN

Oleh

Purna Pirdaus

Meningkatnya penggunaan antibiotik tetrasiklin di bidang medis, peternakan dan pertanian dapat menyebabkan timbulnya masalah baru yang serius yaitu munculnya residu antibiotik di lingkungan perairan. Pencemaran residu tetrasiklin mengakibatkan resistensi gen bakteri dan terganggunya keseimbangan organisme akuatik. Penelitian ini, telah dilakukan pembuatan *graphene oxide* dari limbah kulit singkong sebagai adsorben untuk penentuan residu tetrasiklin dengan teknik *dispersive solid phase extraction* (DSPE). Pembuatan *graphene oxide* dilakukan menggunakan metode Hummers termodifikasi. Karakterisasi *graphene oxide* dilakukan menggunakan spektrofotometer FTIR, spektrometer XRD dan SEM-EDX. Optimasi DSPE menggunakan *graphene oxide* kulit singkong dilakukan dengan lima variasi, yaitu variasi konsentrasi tetrasiklin, pH, massa adsorben, waktu kontak dan pelarut desorpsi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum menggunakan *graphene oxide* sebanyak 20 mg dengan konsentrasi tetrasiklin 10 ppm pada kondisi pH 5 dan waktu kontak selama 10 menit dengan tingkat adsorpsi sebesar 66,03% serta menggunakan pelarut metanol untuk proses desorpsi dengan tingkat desorpsi sebesar 87,75%. Validasi metode menunjukan hasil yang baik dengan memenuhi batas keberterimaan setiap parameter uji. Parameter linieritas (r) 0,9997, presisi (RSD) 5,47% dan akurasi (*recovery*) 81,40 – 93,66%. Batas deteksi (LoD) 1,769 mg/L dan batas kuantifikasi (LoQ) 5,895 mg/L.

Kata kunci: Antibiotik tetrasiklin, DSPE, kulit singkong, *graphene oxide*, validasi metode

ABSTRACT

OPTIMIZATION AND VALIDATION OF THE DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION (DSPE) METHOD USING GRAPHENE OXIDE FROM CASSAVA PEEL WASTE (*Manihot Utilissima*) FOR DETERMINING TETRACYCLINE ANTIBIOTIC RESIDUES

By

Purna Pirdaus

The increasing use of tetracycline antibiotics in the medical, livestock and agricultural fields can cause the emergence of a serious new problem, namely the emergence of antibiotic residues in the aquatic environment. Tetracycline residue contamination results in bacterial resistance genes and disrupts the balance of aquatic organisms. In this research, graphene oxide was made from cassava peel waste as an adsorbent to determine tetracycline residue using the dispersive solid phase extraction (DSPE) technique. Graphene oxide was made using a modified Hummers method. Characterization of graphene oxide was carried out using an FTIR spectrophotometer, XRD spectrometer and SEM-EDX. Optimization of DSPE using cassava peel graphene oxide was carried out with five variations, namely variations in concentration, pH, mass, contact time and desorption solvent. The research results show that the optimum conditions were using 20 mg graphene oxide with an adsorbate concentration of 10 ppm at pH 5 and a contact time of 10 minutes with an adsorption rate of 66.03% and using methanol solvent for the desorption process with a desorption rate of 87.75%. Validation of the method showed good results by meeting the acceptance limits for each test parameter. Linearity parameters (r) 0.9997; precision (RSD) 5.47% and accuracy (recovery) 81.40 – 93.66%. The limit of detection (LoD) and limit of quantification (LoQ) were found to be 1.769 and 5.895 mg/L respectively.

Key words: Tetracycline antibiotics, DSPE, cassava peel, graphene oxide, method validation

**OPTIMASI DAN VALIDASI METODE *DISPERSIVE SOLID PHASE
EXTRACTION* (DSPE) MENGGUNAKAN *GRAPHENE OXIDE* DARI
LIMBAH KULIT SINGKONG (*Manihot Utilissima*) UNTUK PENENTUAN
RESIDU ANTIBIOTIK TETRASIKLIN**

Oleh

PURNA PIRDAUS

TESIS

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

Pada

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



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2024**

Judul Tesis

**: OPTIMASI DAN VALIDASI METODE
DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION
(DSPE) MENGGUNAKAN GRAPHENE
OXIDE DARI LIMBAH KULIT SINGKONG
(*Manihot Utilissima*) UNTUK PENENTUAN
RESIDU ANTIBIOTIK TETRASIKLIN**

Nama Mahasiswa

: Purna Pirdaus

Nomor Pokok Mahasiswa

: 2127011007

Jurusan

: Kimia

Fakultas

: Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing



Dr. Rinawati, S.Si., M.Si.

NIP 19710414 200003 2 001



Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU.

NIP 19610203 198703 1 002

2. Ketua Program Studi Magister Kimia



Dr. Nurhasanah, M.Si.

NIP 19741211 199802 2 001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

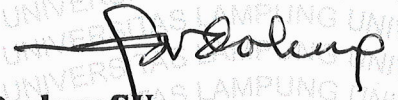
Ketua

: **Dr. Rinawati, S.Si., M.Si.**



Sekretaris

: **Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, Sp.**



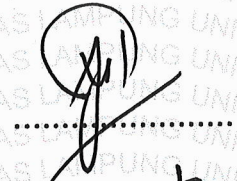
Anggota 1

: **Prof. Dr. Ir. Yandri AS, M.S.**



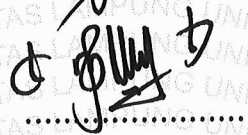
Anggota 2

: **Prof. Dr. John Hendri, M.S.**

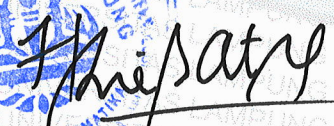


Anggota 3

: **Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si.**



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si.

NIP 19711001 200501 1 002

3. Direktur Pascasarjana Universitas Lampung



Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.

NIP 19640326 198902 1 001

Tanggal Lulus Ujian Tesis : **16 Mei 2024**

LEMBAR PERNYATAAN

Yang bertanda tanda di bawah ini :

Nama : Purna Pirdaus
Nomor Pokok Mahasiswa : 2127011007
Jurusan/Program Studi : Kimia / Magister Kimia
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

Menyatakan dengan sebenar-benarnya dan sesungguhnya, bahwa tesis saya yang berjudul "**Optimasi dan Validasi Metode *Dispersive Solid Phase Extraction* (DSPE) Menggunakan *Graphene Oxide* dari Limbah Kulit Singkong (*Manihot Utilissima*) Untuk Penentuan Residu Antibiotik Tetrasiklin**" adalah benar karya saya sendiri, baik gagasan, hasil dan analisisnya. Selanjutnya saya juga tidak keberatan jika sebagian atau seluruh data dalam tesis tersebut digunakan oleh dosen atau program studi untuk kepentingan publikasi sepanjang nama saya disebutkan dan terdapat kesepakatan sebelum dipublikasikan.

Demikian surat pernyataan ini saya buat dengan sadar dan sebenar-benarnya untuk digunakan sebagaimana mestinya.

Bandar Lampung, 01 Juli 2024

Yang membuat pernyataan



Purna Pirdaus
NPM. 2127011007

RIWAYAT HIDUP

Penulis lahir di Walur, pada tanggal 22 Februari 1990 dan merupakan anak keempat dari lima bersaudara, putra dari Bapak Sistro dan Ibu Haudatun. Saat ini penulis bertempat tinggal di Perumahan Grand Esha 1 Negeri Sakti, Gedong Tataan, Pesawaran, Lampung.

Penulis memulai pendidikan di Sekolah Dasar (SD) Negeri 1 Walur, pada tahun 1997. Pada tahun 2003 penulis melanjutkan pendidikan di Sekolah Menengah Pertama (SMP) Negeri 1 Pesisir Utara dan lulus pada tahun 2006. Kemudian penulis melanjutkan pendidikan di Sekolah Menengah Atas (SMA) Negeri 1 Lemong dan selesai pada tahun 2009. Pada tahun 2009 penulis terdaftar sebagai Mahasiswa di Universitas Lampung, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) melalui jalur Seleksi Bersama Masuk Perguruan Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN) dan lulus pada tahun 2014.

Pada tahun 2015, penulis mulai bekerja di UPT. Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi Universitas Lampung. Tahun 2021 penulis melanjutkan pendidikan Magister Kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Lampung. Tahun 2023, penulis diterima ASN Pegawai Pemerintah dengan Perjanjian Kerja (PPPK) di lingkungan Fakultas Kedokteran Jurusan Farmasi, Universitas Lampung.

MOTTO

بِأَنْفُسِهِمْ مَا يُغَيِّرُوا حَتَّىٰ بِقَوْمٍ مَا يُغَيِّرُ لَا لِلَّهِ إِنَّ

"Seungguhnya Allah tidak akan mengubah keadaan suatu kaum, sebelum mereka mengubah keadaan diri mereka sendiri." (Q.S. Ar-Rad : 11)

ا , إِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْرًا فَإِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْرًا

“Maka sesungguhnya beserta kesulitan ada kemudahan, sesungguhnya beserta kesulitan itu ada kemudahan.” (Q.S. Al-Insyirah : 5-6)

SANWACANA

Assalamualaikum Wr.Wb.

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya, Sholawat serta salam semoga senantiasa tercurah kepada Nabi Muhammad SAW yang selalu kita nantikan syafaat-Nya di Yaumul Akhir nanti. Aamiin ya rabbal alamin sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul “**Optimasi dan Validasi Metode *Dispersive Solid Phase Extraction* (DSPE) Menggunakan *Graphene Oxide* dari Limbah Kulit Singkong (*Manihot Utilissima*) untuk Penentuan Residu Antibiotik Tetrasiklin.**”.

Penulis menyadari bahwa dalam proses pengerjaan dan penulisan tesis ini tidak terlepas dari kesulitan dan rintangan yang penulis hadapi. Namun itu semua bisa terlewati berkat rahmat dan ridho Allah SWT serta bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, sehingga dalam kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Ibu Rinawati, Ph.D., selaku pembimbing pertama dan sekaligus pembimbing akademik yang telah sabar membimbing dan memberi masukan serta saran dan semangat sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini dengan baik.
2. Bapak Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU., selaku pembimbing dua yang telah membimbing, memberikan ilmu, motivasi dan semangat kepada penulis dalam menyelesaikan tesis ini.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Yandri AS. M.S., selaku penguji dan pembahas pertama yang telah memberikan, kritik, saran, dan arahan kepada penulis, sehingga tesis ini dapat terselesaikan dengan baik.
4. Bapak Prof. Dr. John Hendri. M.S., selaku penguji dan pembahas kedua yang telah memberikan, kritik, saran, dan arahan kepada penulis, sehingga tesis ini dapat terselesaikan dengan baik.

5. Ibu Dr. Mita Rilyanti, M.Si., selaku penguji dan pembahas ketiga yang telah memberikan, kritik, saran, dan arahan kepada penulis, sehingga tesis ini dapat terselesaikan dengan baik.
6. Ibu Dr. Nurhasanah selaku Ketua Magister Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung yang telah memberikan bimbingan dan motivasi kepada penulis selama menjalani proses perkuliahan maupun proses pengerjaan tesis
7. Bapak Mulyono, Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung yang telah memberikan bimbingan dan motivasi kepada penulis selama menjalani proses perkuliahan.
8. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan ilmu pengetahuan yang sangat bermanfaat kepada penulis selama menjadi mahasiswa jurusan kimia.
9. Bapak Dr. Eng. Heri Satria, M.Si., Selaku Dekan Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung.
10. Bapak Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si., Selaku Direktur Pascasarjana Universitas Lampung
11. Kedua orang tua yang sangat penulis cintai. Terimakasih bapak Sistro dan ibu Haudatun atas segala cinta, kasih sayang, perhatian, dukungan, motivasi, dan do'a, yang selalu bapak dan ibu berikan sehingga penulis bisa menyelesaikan studi dan menjadi seorang magister kimia.
12. Istri Ranti Febriani, S.Pd tercinta yang selalu memberikan dukungan dan do'a kepada penulis. Dan juga anak-anak ku Raihan Firdaus dan Ilham Nur Rasyid yang menjadi penyemangat dalam menyelesaikan pendidikan ini.
13. Kepala UPT. Laboratorium dan Sentra Inovasi Teknologi (UPT. LTSIT) Bapak Dr. Paul Benyamin Timotiwu, M.S. atas dukungan dan motivasi yang diberikan untuk menyelesaikan studi magister kimia.
14. Keluarga besar Magister Kimia 2021, terimakasih atas segala pertemanan dan kekeluargaannya selama ini. Semoga kita semua bisa menjadi orang yang sukses di masa depan serta berguna bagi keluarga, nusa, dan bangsa, aamiin.
15. Teman-teman keluarga besar UPT. LTSIT Dr. Widyastuti, M.Si, Kurniawan Shidik Sutikno, M.P., Rosyadatul Lutfiah, M.Si., Farlina, S.P. dan teman-

teman lainnya atas bantuan dan motivasi yang diberikan untuk menyelesaikan pendidikan magister kimia.

Terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyusunan tesis ini yang tidak dapat disebutkan satu per satu, semoga Allah SWT membalas segala amal kebaikan kalian. Penulis berharap semoga tesis ini bermanfaat bagi penulis pada khususnya dan pembaca pada umumnya.

Wassalamu`alaikum Wr. Wb

Bandar Lampung, Juli 2024

Penulis

Purna Pirdaus
NPM. 2127011007

DAFTAR ISI

DAFTAR TABEL	ii
DAFTAR GAMBAR.....	iii
PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian	4
1.3 Manfaat Penelitian	4
II. TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Antibiotik Tetrasiklin.....	5
2.2 <i>Dispersive Solid Phase Extraction</i> (DSPE)	6
2.3 <i>Graphite</i>	10
2.4 <i>Graphene</i>	11
2.5 <i>Graphene Oxide</i>	13
2.6 Kulit Singkong.....	15
2.7 Karakterisasi	17
2.8 Validasi Metode	26
III. METODE PENELITIAN	29
3.1 Waktu dan Tempat Pelaksanaan	29
3.2 Alat dan Bahan	29
3.3 Prosedur Kerja	30
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	37
4.1 Pembuatan <i>Graphite</i> dari Limbah Kulit Singkong	37

4.2 Sintesis <i>Graphene Oxide</i>	38
4.3 Karakterisasi <i>Graphene Oxide</i> dari Limbah Kulit Singkong	41
4.3.1 Karakterisasi Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	41
4.3.2 Karakterisasi SEM-EDX	42
4.3.3 Karakterisasi Spektrometer XRD	44
4.4 Optimasi <i>Dispersive Solid Phase Extraction</i> (DSPE)	44
4.4.1 Pengaruh Massa	46
4.4.2 Pengaruh Konsentrasi Tetrasiklin	47
4.4.3 Pengaruh pH	48
4.4.4 Pengaruh Waktu	49
4.4.5 Penentuan Efisiensi Adsorpsi Optimum	50
4.4.6 Penentuan Pelarut Desorpsi Optimum	51
4.5 Validasi Metode	52
4.5.1 Linieritas	52
4.5.2 Presisi	53
4.5.3 Akurasi	54
4.5.4 <i>Limit of Detection</i> (LoD) dan <i>Limit of Quantification</i> (LoQ)	55
4.6 Aplikasi DSPE <i>Graphene Oxide</i> dari Limbah Kulit Singkong	55
V. KESIMPULAN	57
DAFTAR PUSTAKA	59
LAMPIRAN	72

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Persentase kandungan kimia kulit singkong	15
2. Korelasi antara jenis vibrasi gugus fungsi dengan frekuensi.	18
3. Gugus fungsi <i>graphene oxide</i>	41
4. Data hasil pengukuran presisi	53
4. Data hasil pengukuran akurasi	54
5. Data perhitungan batas deteksi (LoD) dan batas kuantifikasi (LoQ).....	55
6. Data perhitungan penentuan kosentrasi adsorbat tetrasiklin.....	71
7. Data perhitungan penentuan waktu kontak.....	72
8. Data perhitungan penentuan kosentrasi massa adsorben	73
9. Data perhitungan penentuan pH optimum	74
10. Data pengukuran larutan kerja tetrasiklin.....	75
11. Data perhitungan presisi dan akurasi	76
12. Data perhitungan konsentrasi tetrasiklin air limbah	77

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur tetrasiklin	6
2. Skema teknik DSPE	8
3. Struktur <i>graphite</i>	10
4. Struktur <i>graphene</i>	12
5. Struktur <i>graphene oxide</i>	13
6. Sintesis <i>graphene oxide</i>	15
7. Kulit singkong.....	16
8. Proses perubahan sinyal pada spektroskopi FTIR.	19
9. Spektra FTIR <i>graphene oxide</i>	21
10. Difraktogram XRD <i>graphene oxide</i>	23
11. Prinsip kerja SEM.	24
12. Monografi SEM <i>graphene oxide</i>	25
13. Spektrum EDX <i>graphene oxide</i>	26
14. Diagram alir penelitian.....	36
15. Kulit singkong setelah dibersihkan, penggerusan dan karbonisasi.....	37
16. Proses sintesis <i>graphene oxide</i> Hummer termodifikasi ; oksidasi, dispersi, dan serbuk <i>graphene oxide</i>	40
17. Mekanisme oksidasi <i>graphite</i> dengan metode Hummer termodifikasi	40
18. Spektrum FTIR <i>graphite</i> kulit singkong, <i>graphene oxide</i> kulit singkong dan <i>graphene oxide</i> komersil	41
19. Hasil karakterisasi SEM <i>graphite</i> dan <i>graphene oxide</i> dari kulit singkong ...	43
20. Hasil karakterisasi SEM-EDX <i>graphene oxide</i> dari kulit singkong	43
21. Hasil karakterisasi XRD <i>graphene oxide</i> dari kulit singkong	44

22. Spektrum UV-Vis larutan tetrasiklin 10 ppm sebelum dan setelah adsorpsi dengan <i>graphene oxide</i>	45
23. Mekanisme adsorpsi tetrasiklin HCl dengan <i>graphene oxide</i>	46
24. Hasil uji adsorpsi berdasarkan massa adsorben	47
25. Hasil uji adsorpsi berdasarkan pengaruh konsentrasi adsorbat.....	48
26. Hasil uji adsorpsi berdasarkan pengaruh pH adsorbat	49
27. Hasil uji adsorpsi berdasarkan pengaruh waktu	50
28. Hasil uji desorpsi berdasarkan pengaruh pelarut desorpsi.	52
29. Kurva regresi linier larutan kerja tetrasiklin	53
30. Kurva standar tetrasiklin untuk penentuan konsentrasi adsorbat.	71
31. Kurva standar tetrasiklin untuk penentuan waktu kontak.	72
32. Kurva standar tetrasiklin untuk penentuan massa adsorben.	73
33. Kurva standar tetrasiklin untuk penentuan pH Optimum.	74
34. Kurva larutan kerja tetrasiklin.	75
35. Kurva standar tetrasiklin untuk penentuan presisi dan akurasi.....	76
36. Kurva standar tetrasiklin untuk penentuan konsentrasi sampel.	77

1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Obat antibiotik telah digunakan secara luas di seluruh dunia untuk terapi obat manusia dan industri pertanian. Antibiotik bekerja secara selektif terhadap bakteri seperti patogen tanpa mempengaruhi sel dan jaringan manusia, hewan dan tumbuhan (Yang *et al.*, 2020). Namun, obat antibiotik telah menarik perhatian luas dari para ilmuwan karena berbagai antibiotik telah terdeteksi di tanah, air permukaan, air tanah, dan bahkan dalam air minum dalam beberapa tahun terakhir (Zhuang *et al.*, 2019). Obat antibiotik telah diklasifikasikan sebagai salah satu polutan kuat karena penggunaannya yang berlebihan. Penggunaan antibiotik yang meluas telah menyebabkan berbagai efek samping potensial seperti toksisitas kronis, penurunan kekebalan manusia, dan penyebaran gen resisten terhadap antibiotik (Li *et al.*, 2011).

Tetrasiklin merupakan salah satu antibiotik yang paling sering digunakan dan menempati peringkat kedua dalam produksi dan penggunaan di dunia. Tetrasiklin digunakan dalam lingkup yang luas, karena kualitasnya yang baik, kurang toksisitas dan harganya yang murah (Jeong *et al.*, 2010). Tetrasiklin dalam sistem metabolisme diserap dengan buruk oleh manusia dan hewan sehingga sebagian besar dikeluarkan melalui feses dan urin sebagai senyawa sangat stabil (Xiong *et al.*, 2018). Tetrasiklin pada pH asam akan berbentuk 4-epi-tetrasiklin dan pada pH basa berbentuk iso-tetrasiklin (Hvalaka, 1985). Tetrasiklin telah dilaporkan dapat menyebabkan bakteri resistensi yang akan mengakibatkan kerusakan ekologi dan mengancam kesehatan manusia melalui bioakumulasi dalam rantai makanan (Shao *et al.*, 2012). Oleh karena itu, sangat diperlukan suatu teknik

dalam menentukan tetrasiklin di lingkungan perairan yang efektif, hemat biaya dan efisien.

Solid phase extraction (SPE) merupakan teknik isolasi dan prakonsentrasi sampel yang paling umum untuk ekstraksi obat-obatan, termasuk tetrasiklin dalam sampel air (Sadutto and Picó, 2020). Yang *et al.*, (2020) telah mengembangkan metode analisis untuk penentuan tetrasiklin menggunakan ekstraksi fase padat dan kromatografi cair-spektrometri massa ditandem dengan ionisasi elektrospira pada air limbah domestik. Dzomba *et al.*, (2015) telah melaporkan studi perbandingan metode kombinasi ultrasonik dengan metode SPE modern untuk ekstraksi tetrasiklin dalam air sungai.

Media sorben pada tehnik SPE sangat menjadi perhatian dalam penelitian tentang persiapan sampel karena media tersebut memiliki peran kunci dalam memperoleh efisiensi dalam analisis analit pada matriks kompleks. Dalam beberapa tahun terakhir, telah banyak penelitian yang berhasil dalam penggunaan berbagai bahan adsorben yang dikomersialkan untuk tehnik SPE yang efisien (Azzouz, 2018). Selain adsorben yang tersedia secara komersial, para peneliti terus berupaya untuk mengembangkan adsorben baru untuk meningkatkan proses ekstraksi. Dalam beberapa dekade terakhir, berbagai jenis adsorben padat telah dikembangkan untuk penentuan dekontaminasi lingkungan, termasuk berbasis karbon, *molecularly imprinted polymers* (MIP), serat nano dan *carbon nanotube* (Zaini *et al.*, 2022).

Beberapa metodologi analisis telah dikembangkan untuk ekstraksi, isolasi, dan prakonsentrasi residu antibiotik seperti *liquid-liquid extraction* (LLE), *solid phase extraction* (SPE), *solid phase microextraction* (SPME), dan *pressurized liquid extraction* (PLE) (Hoff *et al.*, 2015). Namun, penggunaan tehnik-tehnik ini dalam beberapa kasus memerlukan praperlakuan tambahan atau modifikasi khusus. Tehnik konvensional yang digunakan untuk prakonsentrasi dalam analisis antibiotik adalah SPE (Lehotay *et al.*, 2015). Tehnik ini telah dikembangkan menjadi metodologi alternatif seperti *dispersive solid phase extraction* (DSPE), yang didasarkan pada penambahan sorben langsung ke dalam larutan analisis

diikuti proses dispersi yang mendukung kontak antara sorben dan analit. Keuntungan dari DSPE adalah waktu singkat, mudah dimodifikasi, dan penanganan yang mudah dibandingkan dengan teknik tradisional (Han *et al.*, 2014).

Graphene merupakan salah satu nanomaterial berbasis karbon yang banyak digunakan untuk adsorpsi, karena luas permukaannya yang tinggi dan strukturnya yang dapat diatur (Gao *et al.*, 2012). Namun, interaksi Van der Waals yang kuat dapat menyebabkan *graphene* membentuk agregasi dalam larutan yang dapat mengurangi kapasitas adsorpsi (Neolaka *et al.*, 2020). Oleh karena itu, diperlukan turunan *graphene* yaitu *graphene oxide* yang dapat memberikan permukaan yang karakteristik untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap residu antibiotik.

Graphene oxide merupakan nanomaterial yang sangat banyak memiliki gugus fungsi, diantaranya gugus karboksil, gugus karbonil, gugus epoksi dan gugus hidroksil yang membuat *graphene oxide* lebih aktif. *Graphene oxide* umumnya disintesis dari graphite murni yang dijual secara komersial, tetapi graphite dengan kemurnian tinggi sangat mahal dan sulit diperoleh. Sehingga peneliti melakukan berbagai upaya dilakukan untuk mensintesis *graphene oxide* dari limbah pertanian seperti kulit singkong, tongkong jagung, dan gabah padi, yang juga dapat digunakan bahan baku sintesis *graphene oxide* (Akhawan *et al.*, 2014).

Penelitian tentang pembuatan *graphene oxide* dari *graphite* murni komersial untuk adsorben tetrasiklin sudah banyak dilakukan. Misalnya, sintesis *graphene oxide* dengan metode Hummers termodifikasi sebagai adsorben antibiotik tetrasiklin pada larutan (Gao *et al.*, 2012) dan karakteristik adsorpsi tetrasiklin oleh *graphene oxide* dengan mengamati kesetimbangan, studi kinetik dan termodinamikanya (Ghadim *et al.*, 2013). Adsorpsi antibiotik tetrasiklin dari larutan air dengan serat komposit *graphene oxide/calcium alginate* (Zhao *et al.*, 2018), adsorpsi tetrasiklin yang efektif dalam air menggunakan *copper alginate/graphene oxide* dengan komposit MOF-525 (Chen *et al.*, 2022). Namun, penelitian ini masih menggunakan prekursor *graphite* murni komersial.

Berdasarkan data Badan Pusat Statistik tahun 2018 bahwa Provinsi Lampung merupakan penghasil singkong terbesar di Indonesia dengan produksinya mencapai 6,683 juta ton dengan hasil tanaman rata-rata 25 ton perhektar. Peningkatan produksi singkong ini akan diikuti oleh meningkatnya limbah kulit singkong yang belum dimanfaatkan secara maksimal. Menurut Artiyani dan Soedjono (2011) bahwa kulit singkong mengandung unsur karbon yang tinggi sebesar 59,31 dan selulosa 43,63%. Oleh karena itu, maka kulit singkong sangat memiliki potensi yang besar sebagai bahan baku utama untuk pembuatan *graphene oxide*.

Berdasarkan uraian di atas, maka pada penelitian ini perlu dilakukan sintesis *graphene oxide* dari limbah kulit singkong sebagai adsorben untuk menanggulangi pencemaran senyawa antibiotik tetrasiklin menggunakan teknik ekstraksi DSPE yang ramah lingkungan, efektif, hemat biaya dan efisien.

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Sintesis *graphite* dan *graphene oxide* menggunakan metode Hummers termodifikasi dari kulit singkong.
2. Menentukan kondisi optimum meliputi konsentrasi, pH, massa, waktu dan pelarut desorpsi serta validasi metode untuk metode DSPE menggunakan *graphene oxide*.
3. Aplikasi metode DSPE menggunakan *graphene oxide* untuk penentuan residu antibiotik tetrasiklin.

1.3 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan akan memberikan informasi mengenai pembuatan *graphene oxide* sebagai adsorben dari limbah kulit singkong dalam penentuan residu antibiotik tetrasiklin pada pencemaran lingkungan perairan.

II. TINJAUAN PUSTAKA

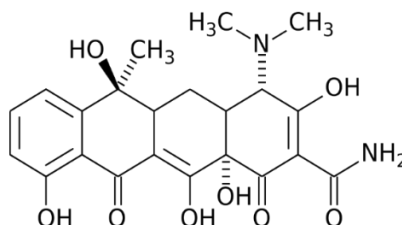
2.1 Antibiotik Tetrasiklin

Antibiotik merupakan zat-zat kimia yang dihasilkan oleh fungi atau bakteri yang memiliki khasiat mematikan atau menghambat pertumbuhan kuman, sedangkan toksisitasnya bagi manusia relatif kecil (Tjay dan Rahardja, 2007). Antibiotik yang diperoleh secara alami dari mikroorganisme disebut antibiotik alami, sementara itu antibiotik yang disintesis di laboratorium disebut antibiotik sintetis. Antibiotik yang dihasilkan oleh mikroorganisme dan dimodifikasi di laboratorium dengan menambahkan senyawa kimia disebut antibiotik semisintetis (Gilman dan Goodman, 2007).

Tetrasiklin adalah salah satu antibiotik yang telah digunakan secara luas dalam bidang peternakan dan kesehatan. Tetrasiklin pada bidang peternakan digunakan sebagai antimikroba yang efektif dan ekonomis, serta sebagai agen peningkat laju pertumbuhan dan peningkat efisiensi pakan ternak (Mu *et al.*, 2013). Tetrasiklin terakumulasi dalam tubuh manusia melalui rantai makanan yang berdampak pada gangguan kesehatan dan mengancam stabilitas ekosistem apabila mengendap dalam perairan. Penyalahgunaan tetrasiklin dapat meningkatkan frekuensi resistensi gen yang menyebabkan penurunan efisiensi pengobatan terhadap infeksi bakteri (Zhang *et al.*, 2018).

Tetrasiklin merupakan kristal berwarna kuning dan merupakan basa yang sukar larut dalam air, tetapi bentuk garam mudah larut dalam air. Dalam keadaan kering, bentuk basa dan garam, tetrasiklin bersifat relatif stabil. Tetrasiklin memiliki rumus molekul $C_{22}H_{24}N_2O_8$ dan memiliki nama IUPAC [4s-(4 α ,4 α ,5 α ,6 β ,12 α)] -4- (dimetilamino) 1,4,4 α ,5,5 α , 6-11,12 α -oktahidro 3,6,10,12,12 α - penta hidroksi- 6- metil -1,11-diokso- 2- naftasen karboksamida dengan berat molekul sebesar

480,9 g/mol (Daghrir *and* Drogui, 2013) Struktur tetrasiklin ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur tetrasiklin (Daghrir *and* Drogui, 2013).

Klasifikasi antibiotik tetrasiklin dibagi menjadi 4 macam, yaitu tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC), klortetrasiklin (CTC) dan doksisisiklin (DC) (Daghrir *and* Drogui, 2013). Potensi kelarutan tetrasiklin berkurang dalam larutan dengan pH kurang dari/sama dengan dua (≤ 2) dan mudah rusak dalam larutan alkali hidroksida. Kelarutan tetrasiklin dalam air sebesar 1,7 mg/mL dan kelarutan dalam metanol lebih dari 2 mg/mL pada suhu 28 °C (Wang *et al.*, 2012)

2.2 Dispersive Solid Phase Extraction (DSPE)

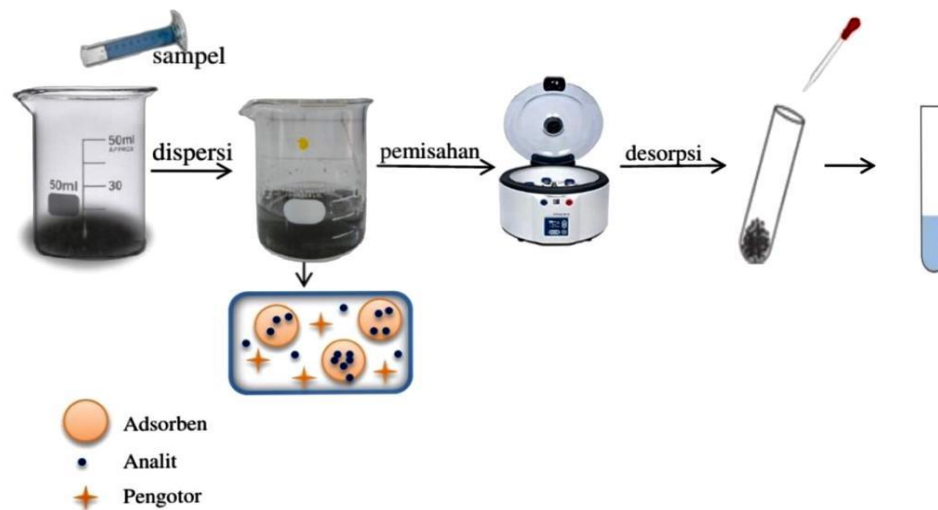
Dispersive Solid Phase Extraction (DSPE) merupakan metode preparasi sampel yang menambahkan langsung adsorben pada larutan sampel yang mengandung analit target tanpa perlu preparasi sampel, lalu diikuti dengan proses dispersi. Setelah ekstraksi, adsorben dipisahkan dengan filtrasi atau sentrifugasi dan langkah sebelumnya diulangi menggunakan pelarut yang sesuai untuk elusi analit (Anastassiades *et al.*, 2003). Pada metode DSPE, adsorben didispersikan dalam larutan sampel dan dipisahkan pada ekstraksi yang terakhir. Efisiensi ekstraksi pada DSPE tinggi karena terdapat peningkatan area kontak aktif antara analit dengan adsorben yang terdispersi. Oleh karena itu, waktu ekstraksi pada metode DSPE umumnya cepat (Román *et al.*, 2011) .

Metode DSPE banyak digunakan untuk menganalisis residu pestisida (González *et al.*, 2013 ; Rejczak and Tuzimski, 2017; Zhao *et al.*, 2018), menganalisis polutan lingkungan seperti senyawa PAHs (Sadowska *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016; Nikolic *et al.*, 2017), dan polutan lingkungan seperti senyawa antibiotik (Zhang *et al.*, 2017). Metode DSPE biasanya terdiri dari tiga langkah utama, yaitu (Anastassiades *et al.*, 2003) :

- a. Dispersi adsorben ke dalam sampel.
- b. Pemisahan adsorben dari matriks sampel.
- c. Elusi analit dari adsorben.

Elusi analit dari adsorben diperlukan pelarut yang memiliki kepolaran yang sesuai dengan matriks sampel atau analit yang diinginkan agar dapat dielusi dari adsorben. Hal ini sesuai dengan prinsip *like dissolve like*, yaitu senyawa polar akan larut dalam pelarut polar, dan senyawa non polar akan larut dalam pelarut non polar (Utami dan Putri, 2020).

Keunggulan teknik DSPE yaitu waktu preparasi sampel berlangsung cepat, biaya yang digunakan sedikit, mudah dilakukan, pelarut organik toksik yang digunakan sedikit sehingga bersifat lebih ramah lingkungan, dapat digunakan kembali (*reusable*), sensitif, persen *recovery* yang tinggi, efektivitas yang tinggi, dan pengaplikasian yang luas (Mijangos *et al.*, 2015; Rahimpoor *et al.*, 2020; Ścigalski and Kosobucki, 2020). Hal yang paling penting dalam DSPE adalah pemilihan adsorben karena harus memberikan eluat yang bersih untuk analisis kromatografi dan memberikan *recovery* yang tinggi dari senyawa yang dianalisis. Sebagian besar adsorben yang digunakan dalam DSPE bekerja berdasarkan prinsip adsorpsi sehingga terdapat ikatan yang kuat antara adsorben dengan adsorbat (Cvetkovic *et al.*, 2016). Skema teknik DSPE ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema teknik DSPE (Islas *et al.*, 2017).

Adsorpsi merupakan suatu peristiwa molekul-molekul dari suatu senyawa terikat oleh permukaan zat padat. Fenomena konsentrasi zat pada permukaan padatan disebut fasa teradsorpsi atau adsorbat, sedangkan zat yang akan menyerap atau menariknya disebut adsorben. Molekul-molekul pada zat padat atau zat cair memiliki gaya dalam keadaan tidak seimbang dimana gaya kohesi cenderung lebih besar daripada gaya adhesi. Gaya-gaya yang tidak seimbang menyebabkan zat padat tersebut cenderung menarik zat lain yang bersentuhan pada permukaannya (Rozi *et al.*, 2014).

Pada umumnya proses adsorpsi diklasifikasikan menjadi dua proses yaitu proses adsorpsi secara fisik yang disebabkan oleh gaya *Van der Waals*, dan secara kimia yang disebabkan melalui reaksi kimia antara molekul-molekul adsorbat dengan atom-atom penyusun permukaan adsorben. Pada dasarnya adsorben dibagi menjadi tiga yaitu, adsorben yang mengadsorpsi secara fisik (karbon aktif, *graphene oxide*, *silica gel* dan zeolit), adsorben yang mengadsorpsi secara kimia (*calcium chloride*, *metal hydrides*, dan *complex salts*), dan *composite* adsorben yang mengadsorpsi secara kimia dan fisik (Naibaho, 2012).

Adsorben atau material penyerap adalah zat atau material yang mempunyai kemampuan untuk mengikat dan mempertahankan cairan atau gas di dalamnya.

Luasnya permukaan spesifik, sangat mempengaruhi besarnya kapasitas penyerapan dari adsorben. Semakin luas permukaan spesifik dari adsorben, maka semakin besar kemampuan penyerapannya. Volume adsorben membatasi jumlah dan ukuran pori-pori pembentuk permukaan dalam (*internal surface*) yang menentukan besar atau kecilnya permukaan penyerapan spesifik. Karakteristik adsorben yang dibutuhkan untuk adsorpsi:

- a. Memiliki luas permukaan yang besar, sehingga kapasitas adsorpsinya tinggi.
- b. Memiliki aktivitas terhadap komponen yang diadsorpsi.
- c. Tidak ada perubahan volume yang berarti selama proses adsorpsi dan desorpsi.
- d. Memiliki jaringan pori yang besar sehingga molekul gas atau adsorbat dapat masuk ke bagian dalam adsorben.

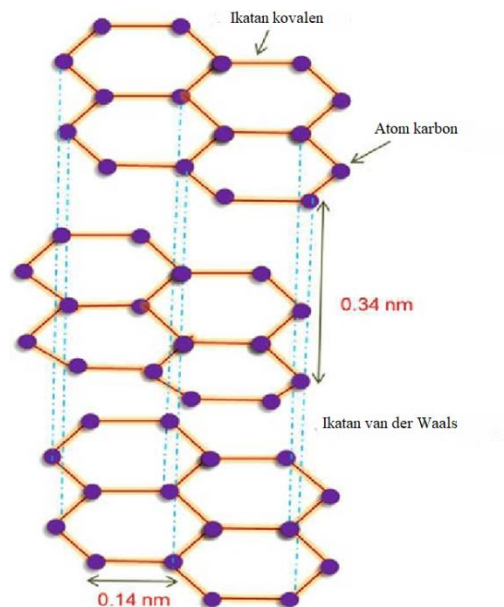
Berbagai jenis adsorben telah dikembangkan untuk mengadsorpsi antibiotik tetrasiklin termasuk adsorben berbasis bahan konvensional seperti karbon aktif, zeolit, mineral lempung dan biomaterial. Saat ini pengembangan adsorben berbasis material berstruktur nano lebih menarik perhatian dibandingkan dengan adsorben konvensional karena memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, stabilitas termal dan mekanik yang baik, jumlah sisi aktif yang banyak, memiliki ketahanan difusi intra-partikel yang kecil dan dapat dengan mudah dimodifikasi atau difungsikan (Neolaka *et al.*, 2020).

Adsorben yang paling banyak digunakan saat ini adalah adsorben yang berasal dari bahan alam. Senyawa yang ada dalam bahan alami yang berperan dalam proses adsorpsi yaitu selulosa, lignin, dan hemiselulosa. Kapasitas adsorpsi setiap senyawa yang terdapat pada bahan-bahan alami dipengaruhi oleh struktur masing-masing senyawa (Asnawati *et al.*, 2017). Adsorben dapat digolongkan menjadi dua berdasarkan adsorbat yang diserap, yaitu polar dan non-polar. Adsorben polar adalah adsorben hidrofilik, adsorben ini dapat menyerap air. Contoh dari adsorben ini adalah silika gel yang biasa digunakan untuk menyerap uap air pada rak sepatu. Adsorben non polar adalah adsorben hidrofobik, adsorben ini akan menyerap adsorbat selain air. Contoh dari adsorben bersifat non-polar adalah karbon aktif dan *graphene*.

2.3 Graphite

Graphite merupakan kristalin karbon berbentuk serbuk dan berwarna hitam atau sering disebut bentuk alotrop dari karbon. Dalam struktur *graphite*, setiap atom hanya dikelilingi oleh tiga atom tetangganya. Ikatan antar atom karbon membentuk struktur heksagonal dengan jarak ikatan C-C adalah 1,42 angstrom. Jarak ini sedikit lebih panjang dari pada jarak C-C sesuai dengan orde ikatannya, yaitu 1,33 angstrom. Struktur kristal *graphite* adalah heksagonal dimana ikatan antara atom-atom karbonnya membentuk orbital atom trigonal yang saling berikatan kovalen dengan hiridisasi sp^2 .

Graphite merupakan suatu material yang tersusun dari banyak tumpukan grafena sehingga *graphite* memiliki bentuk tiga dimensi (3D). Berbeda dari grafena yang memiliki wujud dua dimensi (2D) karena ketebalan dari grafena hanya sebatas diameter dari atom saja. *Graphite* memiliki struktur kimia yang unik. Bentuk ikatan karbon pada grafena adalah ikatan kovalen dan terdapat ikatan kovalen rangkap pada salah satu atomnya. Namun, antar dua lapisan terdekat grafena terdapat ikatan Van Der Waals. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3 (Wipsar *et al.*, 2019).



Gambar 3. Struktur *graphite* (Khan *et al.*, 2016)

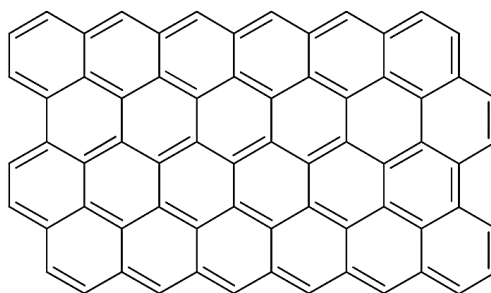
Secara garis besar, *graphite* diklasifikasikan menjadi 2 yaitu *synthetic graphite* dan *natural graphite*. *Synthetic graphite* diperoleh dengan proses pemanasan karbon pada suhu tinggi yang menjadikan struktur karbon terkonversi menjadi struktur grafitik. Sementara, *natural graphite* dapat ditemukan secara alamiah di lingkungan atau disintesis dari bahan alami. Ukuran partikel kristal pada *natural graphite* beragam tergantung pada jenis sumbernya. Umumnya, ukuran yang dimiliki *natural graphite* adalah *micro-crystalline* dan *macro-crystalline* (Wissler, 2006)

Catalytic graphitization merupakan metode yang menggunakan katalis (logam transisi) untuk meningkatkan kristalinitas karbon hingga membentuk material grafit dengan melibatkan reaksi kimia antara karbon dan logam transisi (sebagai katalis grafitisasi) (Oya and Marsh, 1982). Pada penelitian ini, logam transisi yang digunakan adalah Fe (Iron), berasal dari $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Selain itu, precursor karbon yang digunakan berasal dari hasil karbonisasi limbah tongkol jagung. Reaksi dekomposisi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ menjadi Fe dapat dilihat pada Persamaan reaksi 1 - 5 (Xu *et al.*, 2020).



2.4 Graphene

Graphene merupakan alotrop karbon yang berbentuk lembaran datar tipis setiap atom karbon memiliki ikatan sp^2 dan dikemas rapat dalam bentuk kisi kristal seperti sarang lebah. *Graphene* dapat dilihat sebagai sebuah jaring-jaring berskala atom yang terdiri dari atom karbon beserta ikatannya. *Graphene* juga dapat dianggap sebagai molekul aromatik sangat besar yang merupakan kelompok senyawa hidrokarbon polisiklik aromatik datar. Struktur *graphene* ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur *graphene* (Tadyszak *et al.*, 2018).

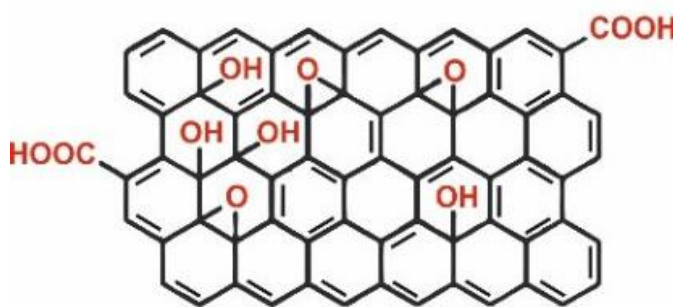
Graphene dengan struktur kimia yang unik mempunyai sifat-sifat yang luar biasa, diantaranya adalah karena ikatannya yang kovalen, menjadikan material ini lebih kuat daripada logam. Kemudian, karena hanya berbentuk 2D memungkinkan transport elektron yang cepat sehingga konduktivitas listrik dan konduktivitas termalnya sangat tinggi. *Graphene* yang memiliki tebal hanya berkisar diameter atom karbon, membuat material tersebut menjadi material yang tipis dan fleksibel serta mempunyai transparansi yang tinggi (Lasky, 2015).

Graphene secara luas dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, yaitu sebagai sensor atau detektor, adsorben dalam proses adsorpsi, dalam bidang emisi elektron sebagai superkapasitor, dalam bidang pembuatan *lithium-ion batteries* sebagai fotokatalis dan bidang lainnya. Keunggulan *graphene* yang dimanfaatkan pada aplikasi-aplikasi tersebut karena *graphene* memiliki struktur poros, kemampuan transfer elektron yang cepat, luas permukaan spesifik yang besar, konduktivitas yang tinggi dan kapasitas penyimpanan energi yang sangat besar (Fan *et al.*, 2015). Keunggulan *graphene* tersebut telah menarik perhatian di bidang akademik dan industri mengenai cara memperoleh material *graphene*. Pada penelitian ini *graphene* diaplikasikan dalam proses adsorpsi sebagai adsorben. Namun kecenderungan *Graphene* untuk membentuk agregasi dalam larutan akibat interaksi *Van der Waals* yang kuat dan interaksi antar lembaran dapat mengurangi luas permukaan dan kemampuan adsorpsi (Neolaka *et al.*, 2020). Hal ini menyebabkan turunan *graphene* yaitu *graphene oxide* dapat menyediakan permukaan dengan sifat yang sesuai untuk meningkatkan kapasitas

adsorpsi residu antibiotik lebih banyak dipilih.

2.5 Graphene Oxide

Graphene oxide merupakan senyawa turunan dari *graphene* yang tidak hanya mengandung unsur karbon, tetapi juga oksigen dan hidrogen. *Graphene oxide* mempunyai ikatan dengan gugus fungsi oksigen reaktif, yang menjadikannya pilihan yang tepat untuk digunakan dalam banyak aplikasi. Gugus fungsi yang mengandung oksigen pada *graphene oxide* seperti gugus karboksil ($-\text{COOH}$), karbonil ($-\text{C}=\text{O}$), dan gugus fenol pada tepi lembaran, serta gugus epoksi ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), dan hidroksil ($-\text{OH}$) pada bidang basal memberikan sifat hidrofilik untuk *graphene oxide*. Oleh karena itu, *graphene oxide* mengandung atom karbon hibridisasi sp^2 yang berasal dari graphite murni (tidak teroksidasi) dan hibridisasi sp^3 yang berasal dari *graphene* teroksidasi dan bersifat isolator. Kandungan oksigen pada *graphene oxide* juga mengurangi sifat-sifat unggul yang lain dari *graphene*. Saat ini, *graphene oxide* telah muncul sebagai kandidat adsorben kuat dengan aktivitas antibakteri yang efektif (Tohamy *et al.*, 2020). Struktur *graphene oxide* ditunjukkan pada Gambar 5.



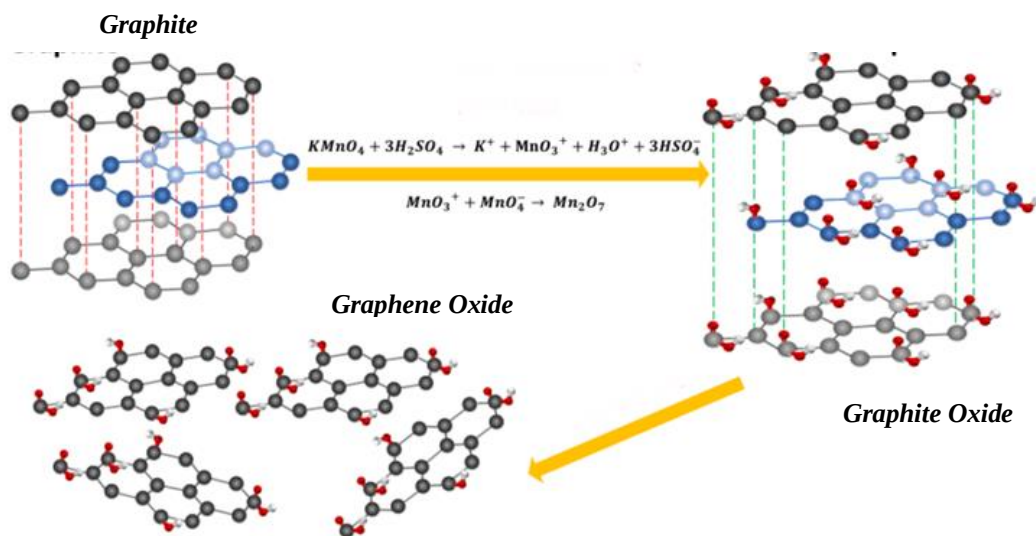
Gambar 5. Struktur *graphene oxide* (Tadyszak *et al.*, 2018).

Sintesis material *graphene oxide* sebagai aspek baru di dunia, karena penerapannya di berbagai bidang termasuk elektronik, optik, medis, ilmu fisika, ilmu kimia dan ilmu biologi. Beberapa metode yang dapat digunakan untuk proses

sintesis *graphene oxide* yaitu metode brodie, staudenmaier, hummers, dan hummers termodifikasi. Metode brodie merupakan metode pertama yang ditemukan untuk proses sintesis *graphene oxide*. Pada metode ini masih terdapat banyak kekurangan yaitu proses oksidasi berlangsung sangat lama sekitar 3-4 hari (diulang hingga 4 kali percobaan) (Zaaba *et al.*, 2017). Selain itu, penggunaan bahan KClO_3 sangat berbahaya karena dapat menyebabkan ledakan dan HNO_3 dapat menghasilkan gas-gas beracun seperti NO_2 (Alam *et al.*, 2017).

Selanjutnya terdapat metode Staudenmaier yang menggantikan penggunaan HNO_3 dengan H_2SO_4 dan berhasil menjadikan proses oksidasi berlangsung lebih cepat, namun pada metode ini masih digunakan KClO_3 (Marcano *et al.*, 2010). Sehingga, dikembangkanlah metode yang lebih praktis, aman, dan efisien waktu yaitu metode Hummers. Pada metode ini, proses oksidasi dapat dilakukan dalam satu kali percobaan sehingga proses sintesis jauh lebih cepat dibandingkan metode lainnya. Bahan KClO_3 digantikan dengan KMnO_4 untuk mencegah ledakan spontan yang mungkin terjadi selama proses oksidasi dan bahan HNO_3 diganti dengan NaNO_3 untuk mencegah terbentuknya kabut asam (Zaaba *et al.*, 2017).

Hummers dan Offeman (1958) melakukan modifikasi metode sintesis dengan mereaksikan graphite dan HCl dengan NaNO_3 dan KMnO_4 . KMnO_4 merupakan oksidator kuat dan akan membentuk senyawa Mn_2O_7 dengan sifat lebih reaktif. Proses oksidasi pada graphite dimulai saat graphite bereaksi dengan oksidator pada temperatur dingin. Selama proses oksidasi akan terbentuk gugus fenol pada daerah tepi grafena oksida karena reaksi dengan KMnO_4 dan H_2SO_4 . Pada sisi lain gugus fenol akan berubah menjadi gugus eter karena kondensasi akibat proses oksidasi secara terus-menerus. Gugus fenol pada tepi yang lain akan teroksidasi dan berubah menjadi gugus keton. Gugus keton yang terbentuk akan berubah menjadi gugus karboksil dan karbonil. Tahapan sintesis *graphite oxide* selanjutnya adalah proses ultrasonikasi menghasilkan *graphene oxide*. Skema sintesis *graphene oxide* ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Skema sintesis *graphene oxide* (Guerrero, 2020).

2.6 Kulit Singkong

Data Badan Pusat Statistik (2018), menyatakan bahwa Provinsi Lampung adalah penghasil singkong terbesar di Indonesia dengan jumlah produksi singkong mencapai sekitar 6,683 juta ton, rata-rata produksi hasil tanaman singkong mencapai 25 ton per hektar setiap musim panen, dimana data tersebut menunjukkan Provinsi Lampung sebagai sentra industri singkong terbesar di Indonesia dengan produksi singkong mencapai lebih dari 30% dari produk nasional. Singkong adalah tanaman tropis yang bermanfaat dan digunakan sebagai sumber kalori. Tanaman singkong ini dapat tumbuh sepanjang tahun di daerah tropis dan memiliki kemampuan adaptasi yang tinggi terhadap kondisi berbagai tanah dan memiliki kandungan gizi yang cukup lengkap. Kandungan zat gizi singkong adalah karbohidrat, lemak, protein, serat makanan, vitamin (B1, C), mineral (Fe, F, Ca), dan zat non gizi, seperti air. Tanaman singkong terdiri dari daun, batang, dan kulit. Dari bagian tersebut masih ada yang belum dimanfaatkan secara optimal yaitu kulit singkong. Kulit singkong seringkali dianggap limbah yang tidak berguna oleh sebagian industri berbahan baku singkong.

Menurut Prabawati (2011), limbah kulit singkong merupakan residu hasil pertanian yang terdapat dalam jumlah melimpah di berbagai daerah di Indonesia. Perlu adanya perhatian dalam hal ini karena massa kulit singkong cukup besar dari total bagian singkong secara keseluruhan. Oleh karena itu, perlu adanya suatu pengolahan untuk memanfaatkan limbah buangan kulit singkong tersebut menjadi sesuatu yang lebih bernilai, berguna, dan tidak terbuang sia-sia. Kulit singkong yang diperoleh dari produk tanaman ubi kayu (*Manihot utilissima*.) merupakan limbah utama pangan di negara-negara berkembang. Semakin luas area tanaman singkong, produksi singkong yang dihasilkan semakin tinggi, akibatnya semakin banyak pula limbah kulit singkong yang dihasilkan. Persentase kulit singkong kurang lebih 20% dari umbinya sehingga per kg umbi singkong menghasilkan 0,2 kg kulit singkong (Salim, 2011). Kulit singkong ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Kulit singkong.

Meninjau potensi pemanfaatan limbah kulit singkong setiap tahun, perlu upaya studi untuk membuat suatu produk. Kulit singkong mengandung beberapa komponen yaitu selulosa 43,626%, amilum 36,58%, hemiselulosa 10,384%, lignin 7,646%, dan komponen lainnya 1,762%, dengan total karbon sebesar 59,31%. Hal tersebut yang mendasari bahwa kulit singkong dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan *graphene oxide* yang dapat digunakan untuk memurnikan larutan dari molekul organik yang mengandung pengotor yang tidak diinginkan atau

disebut sebagai adsorben yang dapat mengadsorpsi logam, senyawa organik, zat warna, dan sebagainya termasuk residu antibiotik tetrasiklin (Artiyani dan Soedjono, 2011). Persentase kandungan kimia kulit singkong ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Persentase kandungan kimia kulit singkong.

Komponen	Massa (%)
Karbon	59,31
Hidrogen	9,78
Oksigen	28,74
Nitrogen	2,06
Sulfur	0,11

Sumber: Ikawati dan Melati, 2009

2.7 Karakterisasi

2.7.1 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Spektroskopi inframerah adalah salah satu teknik spektroskopi yang paling umum digunakan oleh kimia organik dan anorganik. Spektroskopi IR memungkinkan untuk digunakan dalam deteksi suatu sampel karena spektra tersebut dapat dimanfaatkan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif (Hof, 2003). Spektroskopi inframerah merupakan metode yang didasarkan pada interaksi radiasi inframerah dengan sampel. Radiasi Inframerah dilewatkan melewati sampel, panjang gelombang spesifik diserap karena ikatan kimia pada material (*contracting*) dan pembengkokan (*bending*).

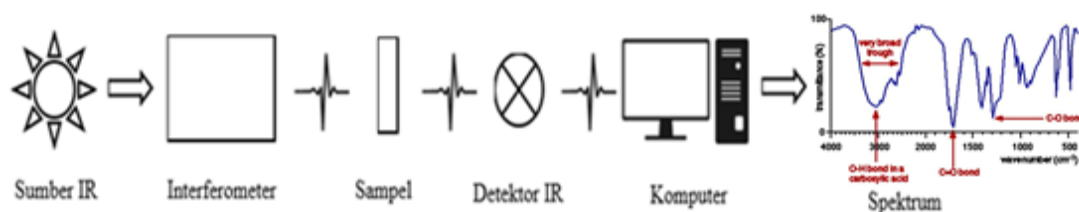
Prinsip kerja FTIR yaitu serapan dari senyawa dengan tingkat energi vibrasi dan rotasi pada ikatan kovalen yang mengalami perubahan momen dipol dalam suatu molekul. FTIR digunakan untuk karakterisasi dengan tujuan untuk mengetahui jenis-jenis vibrasi antar atom. FTIR juga digunakan untuk analisis senyawa organik dan anorganik secara kualitatif maupun kuantitatif dengan melihat absorpsi senyawa pada panjang gelombang tertentu (Mujiyanti *et al.*, 2010).

Panjang gelombang cahaya yang diserap oleh molekul organik dan intensitas penyerapannya menghasilkan spektrum, dengan melihat spektrum yang diperoleh mendapatkan informasi tentang struktur molekul tersebut (Demiral *et al.*, 2021). Tujuan utama analisis spektroskopi inframerah adalah menentukan gugus-gugus fungsi molekul (Mulja dan Suharman, 1995). Saat ini perkembangan transformasi *fourier*, spektroskopi FTIR digunakan secara luas dalam bidang farmasi, makanan, lingkungan dan sebagainya (Che Man *et al.*, 2010). Menurut Stuart (2004), spektra IR dapat dibagi dalam tiga daerah utama, yaitu IR jauh ($<400\text{ cm}^{-1}$), IR tengah ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) dan IR dekat ($13000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Dari ketiga daerah itu, IR tengah merupakan daerah yang paling banyak digunakan untuk analisis karena semua molekul mempunyai absorbansi karakteristik dan vibrasi molekul utama dalam daerah ini (Davis *and* Mauer, 2010).

Gugus fungsi yang ada dalam suatu molekul cenderung menyerap radiasi inframerah pada kisaran bilangan gelombang yang sama terlepas dari struktur lain dalam molekul. Puncak spektrum juga diturunkan dari absorbansi perubahan energi vibrasi pada daerah inframerah. Jadi, ada hubungan antara posisi pita inframerah dan struktur kimia dalam molekul (Davis *and* Mauer, 2010). Energi yang diserap sampel pada berbagai frekuensi sinar inframerah direkam, kemudian diteruskan ke interferometer. Spektrofotometer FTIR menggunakan interferometer sebagai pengolah sinar inframerah. Daerah panjang gelombang yang digunakan pada alat spektrofotometer infra merah, yaitu pada panjang gelombang $2,5 - 50\text{ }\mu\text{m}$ atau pada bilangan gelombang $4000 - 200\text{ cm}^{-1}$. Satuan yang sering digunakan dalam spektrofotometri infra merah adalah Bilangan Gelombang atau disebut juga sebagai Kaiser. Jika suatu senyawa organik disinari dengan inframerah yang mempunyai frekuensi tertentu, maka akan didapat beberapa frekuensi yang diserap oleh senyawa tersebut.

Sebuah alat pendetektor yang diletakkan di sisi lain senyawa tersebut akan menunjukkan bahwa beberapa frekuensi melewati senyawa tersebut tanpa diserap sama sekali, tetapi frekuensi lainnya banyak yang diserap. Berapa banyak frekuensi tertentu yang melewati senyawa tersebut diukur sebagai presentase

transmitansi (*percentage transmittance*). Proses perubahan sinyal pada spektroskopi FTIR ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Proses perubahan sinyal pada spektroskopi FTIR (Suseno dan Firdausi, 2008).

FTIR menyajikan cara sederhana yang dapat digunakan untuk memperoleh informasi spektrum dari sampel dengan mudah. FTIR juga dapat digunakan untuk analisis kuantitatif menggunakan prinsip hukum Beer, dimana puncak intensitas (absorbansi) dari spektrum inframerah (IR) berbanding lurus dengan konsentrasi sampel (Che Man *et al.*, 2005). FTIR secara efektif dapat memberikan informasi mengenai komposisi kimia bahan pada tingkat molekular. FTIR digunakan untuk menentukan gugus fungsi kimia dari senyawa organik dan anorganik (Bunaciu and Aboul, 2014). Selain itu, FTIR juga dapat menganalisis gugus fungsi secara cepat tanpa merusak dan mampu menganalisis beberapa komponen secara serentak. Korelasi antara jenis vibrasi gugus fungsi dengan frekuensi ditunjukkan pada Tabel 2.

Kelebihan dari FTIR yaitu penyiapan sampel yang lebih cepat serta waktu yang digunakan untuk menganalisis lebih cepat dibandingkan metode konvensional lainnya, tidak menggunakan pelarut yang banyak dan mengurangi resiko toksisitas (Putri dan Nasution, 2016). Munculnya gugus-gugus fungsional pada *graphene oxide* menjadikan material ini banyak diminati karena dapat dimanfaatkan dalam berbagai bidang seperti elektronik, *bio device*, bahan komposit, *coating*, separasi membran, dan adsorben. *Graphene oxide* sebagai nanomaterial *monolayer* atau *few layer graphene* yang memiliki gugus fungsi seperti gugus karboksil ($-\text{COOH}$), karbonil ($-\text{C=O}$), dan gugus fenol pada tepi lembaran, serta gugus epoksi

(C–O–C) dan hidroksil (–OH) pada bidang basal menghadirkan lebih banyak sisi aktif (Tohamy *et al.*, 2020).

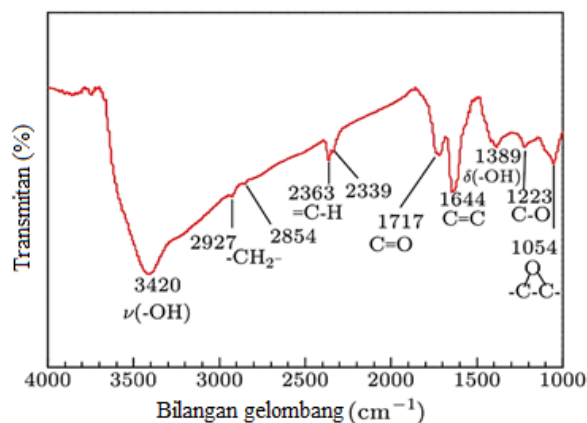
Tabel 2. Korelasi antara jenis vibrasi gugus fungsi dengan frekuensi.

Gugus	Jenis vibrasi	Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
C-H	Alkana (ulur)	3000-2850	Kuat
	CH ₃ (tekuk)	1450 dan 1375	Medium
	CH ₂ (tekuk)	1465	Medium
	Alkena (ulur)	3100-3000	Medium Kuat
	(tekuk, keluar bidang)	1000-650	
	Aromatis (ulur) Aromatis	3150-3050	Kuat Kuat
	(tekuk, keluar bidang)	900-690	
	Alkuna (ulur)	± 3300	Kuat
	Aldehid	2900-2800	Lemah
		2800-2700	Lemah
C-C	Alkana	1200	Sedang
C=C	Alkena	1680-1600	Medium-lemah
	Aromatis	1600 dan 1475	Medium-lemah
C≡C	Alkuna	2250-2100	Medium-lemah
C=O	Aldehid	1740-1720	Kuat
	Keton	1725-1705	Kuat
	Asam karboksilat	1725-1700	Kuat
	Ester	1750-1730	Kuat
C-O	Alkohol, eter, ester, asam karboksilat, anhidrida	1300-1000	Kuat
O-H	Fenol Bebas	3650-3600	Medium
	Terikat hydrogen	3400-3200	Medium
	Asam-asam karboksilat	3400-2400	Medium

Sumber: Rohman *and* Yusof, 2014

Graphene oxide bersifat hidrofilik, mampu terdispersi dalam air, dan cenderung negatif (berasal dari oksigen yang ter fungsionalisasi pada permukaannya) (Dimiev *et al.*, 2012). Selain itu, *graphene oxide* juga memiliki sifat non-

konduktif (Xu *et al.*, 2011). Contoh hasil karakterisasi FTIR *graphene oxide* ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Spektra FTIR *graphene oxide* (Mu *et al.*, 2013).

2.7.2 X-Ray Diffraction (XRD)

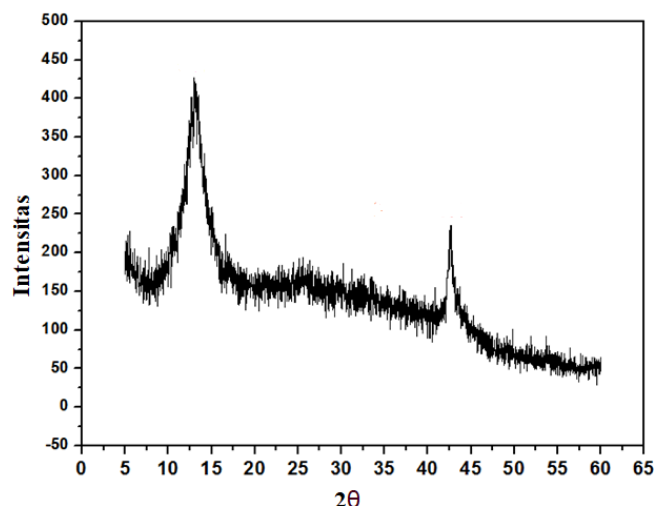
X-Ray Diffraction (XRD) merupakan metode analisa yang memanfaatkan interaksi antara sinar-x dengan atom yang tersusun dalam sebuah sistem kristal (Muzakir, 2012). XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal, ukuran kristal dari suatu bahan padat. Semua bahan yang mengandung kristal tertentu ketika dianalisis menggunakan XRD akan memunculkan puncak-puncak yang spesifik. Sehingga kelemahan alat ini tidak dapat untuk mengkarakterisasi bahan yang bersifat amorf. Struktur kristal merupakan susunan atom-atom atau kumpulan atom yang teratur dan berulang dalam ruang tiga dimensi. Keteraturan susunan tersebut disebabkan oleh kondisi geometris yang dipengaruhi oleh ikatan atom yang memiliki arah.

Analisa XRD merupakan contoh analisa yang digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa dengan mengamati pola pembiasan cahaya sebagai akibat dari berkas cahaya yang dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya. Secara sederhana. Prinsip kerja dari XRD dapat

dijelaskan bahwa, setiap senyawa terdiri dari susunan atom-atom yang membentuk bidang tertentu. Jika sebuah bidang memiliki bentuk yang tertentu, maka partikel cahaya (foton) yang datang dengan sudut tertentu hanya akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan yang khas. Dengan kata lain, tidak mungkin foton yang datang dengan sudut tertentu pada sebuah bidang dengan bentuk tertentu akan menghasilkan pola pantulan ataupun pembiasan yang bermacam-macam. Sebagai gambaran, bayangan sebuah objek akan membentuk pola yang sama seandainya cahaya berasal dari sudut datang yang sama. Kekhasan pola difraksi yang tercipta inilah yang dijadikan landasan dalam analisa kualitatif untuk membedakan suatu senyawa dengan senyawa yang lain menggunakan instrumen XRD. Pola unik yang terbentuk untuk setiap difraksi cahaya pada suatu material seperti halnya *fingerprint* (sidik jari) yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa yang berbeda (Muzakir, 2012).

Pada XRD, pola difraktogram yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu sebagai hasil dari difraksi berkas cahaya oleh kristal pada material, dimana θ merepresentasikan sudut datang cahaya. Sedangkan nilai 2θ merupakan besar sudut datang dengan sudut difraksi yang terdeteksi oleh detektor (Muzakir, 2012). Besarnya intensitas relatif dari deretan puncak-puncak tersebut bergantung pada jumlah atom atau ion yang ada dan distribusinya di dalam sel satuan material tersebut. Pola difraksi setiap padatan kristalin sangat khas, yang bergantung pada kisi kristal, unit parameter dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan. Dengan demikian, sangat kecil kemungkinan dihasilkan pola difraksi yang sama untuk suatu padatan kristalin yang berbeda (Warren, 1969).

Graphene oxide memiliki struktur kristalin dengan intensitas *peak* yang rendah. Tingkat kristalinitas *graphene oxide* dapat ditentukan dari difraktogram XRD yang ditunjukkan dengan *peak* yang cukup intens dan tajam pada $2\theta = 12,83^\circ$. Contoh hasil karakterisasi XRD *graphene oxide* dapat dilihat pada Gambar 10.

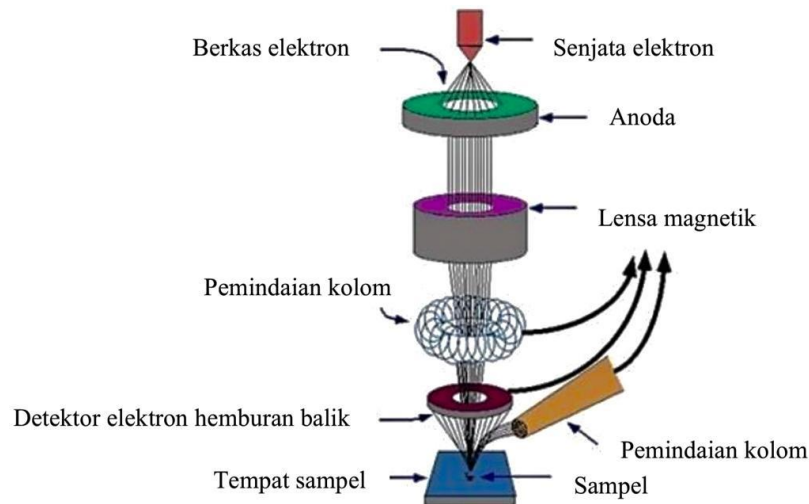


Gambar 10. Difraktogram XRD *graphene oxide* (Gul et al., 2021).

2.7.3 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

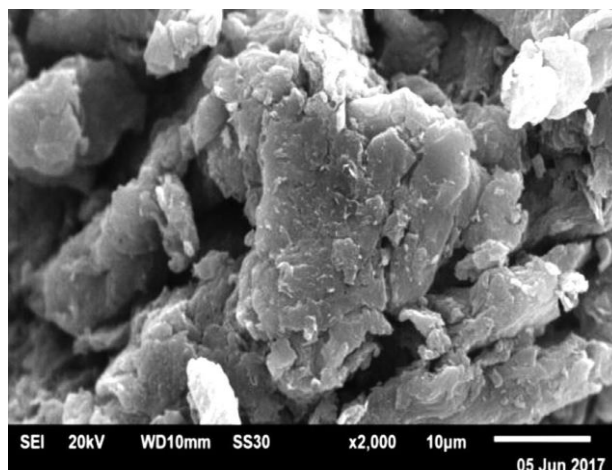
Scanning electron microscope (SEM) adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari sampel yang dianalisis. SEM memiliki resolusi yang tinggi mencapai 0.1 – 0.2 nm. Secara singkat, prinsip kerja SEM adalah dengan menggambarkan permukaan benda atau material dengan berkas elektron yang dipantulkan dengan energi tinggi. Permukaan material yang disinari atau terkena berkas elektron akan memantulkan kembali berkas elektron atau dinamakan berkas elektron sekunder ke segala arah. Tetapi dari semua berkas elektron yang dipantulkan terdapat satu berkas elektron berintensitas tertinggi yang dipantulkan oleh sampel yang akan dianalisis.

Pengamatan sampel dilakukan dengan menembakkan berkas elektron yang berintensitas tertinggi ke permukaan sampel, kemudian *scan* ke seluruh permukaan material pengamatan. Karena luasnya daerah pengamatan, dapat dibatasi lokasi yang akan diamati dengan melakukan *zoom-in* atau *zoom-out*. Dengan memanfaatkan berkas pantulan dari benda tersebut maka informasi dapat diketahui dengan menggunakan program pengolahan yang terdapat di dalam komputer. Prinsip kerja dari SEM ditunjukkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Prinsip kerja SEM (Schweitzer, 2014).

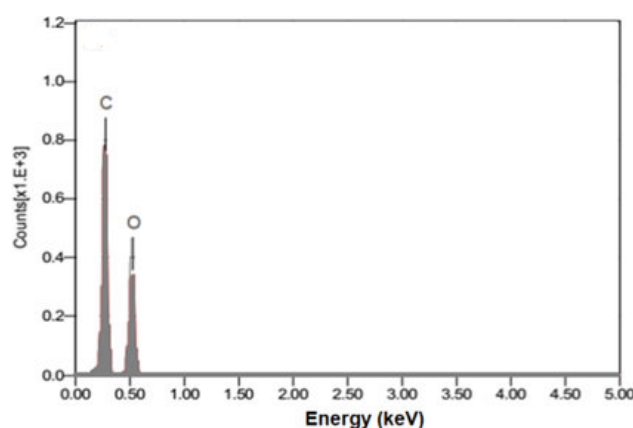
Prinsip kerja yang ditunjukkan pada Gambar 10. Adalah sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda. Lensa magnetik memfokuskan elektron menuju ke sampel. Sinar elektron yang terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor (CRT). Ada beberapa sinyal yang penting yang dihasilkan oleh SEM. Dari pantulan inelastis didapatkan sinyal elektron sekunder dan karakteristik sinar X, sedangkan dari pantulan elastis didapatkan sinyal *backscattered electron*. Perbedaan gambar dari sinyal elektron sekunder dengan *backscattered* adalah sebagai berikut: elektron sekunder menghasilkan topografi dari benda yang dianalisa, permukaan yang tinggi berwarna lebih cerah dari permukaan rendah. Sedangkan *backscattered* elektron memberikan perbedaan berat molekul dari atom – atom yang menyusun permukaan, atom dengan berat molekul tinggi akan berwarna lebih cerah daripada atom dengan berat molekul rendah. Contoh hasil karakterisasi SEM *graphene oxide* ditunjukkan pada Gambar 12.



Gambar 12. Mikrografi *graphene oxide* (Kusrini *et al.*, 2019).

SEM adalah salah satu jenis mikroskop yang menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya untuk melihat benda dengan resolusi tinggi sehingga hasil yang diperoleh dari analisis dengan SEM yaitu bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan sedangkan dengan EDX dapat diketahui komposisi serta kadar unsur dalam sampel. Untuk mengetahui komposisi kimia pada permukaan sampel, sebagian besar alat SEM dilengkapi dengan kemampuan *energy dispersive x-ray* (EDX). EDX dihasilkan dari sinar-X, yaitu dengan menembakkan sinar-X pada posisi yang ingin diketahui komposisinya. Setelah ditembakkan pada posisi yang diinginkan maka akan muncul puncak-puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung. Dengan EDX juga bisa membuat *elemental mapping* (pemetaan elemen) dengan memberikan warna berbeda-beda dari masing-masing elemen di permukaan sampel. EDX bisa digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif dari persentase masing-masing elemen. SEM-EDX dapat memberikan informasi tentang topografi, morfologi, komposisi dari sampel yang dianalisis (Girao *et al.*, 2017). Topografi adalah kemampuan untuk menganalisa permukaan dan tekstur. Morfologi adalah kemampuan untuk menganalisa bentuk dan ukuran dari benda sampel. Komposisi adalah kemampuan menganalisa komposisi dari permukaan benda secara kuantitatif dan kualitatif.

Prinsip kerja EDX yaitu analisis kualitatif yang dilakukan dengan cara menentukan energi dari puncak yang ada dalam spektrum dan membandingkan dengan tabel energi emisi sinar-x dari unsur-unsur yang sudah diketahui selain mengetahui keberadaan suatu unsur dalam sampel, hasil analisis EDX juga dapat menunjukkan konsentrasi unsur tersebut. Untuk melakukan analisa kuantitatif maka perlu dilakukan beberapa proses antara lain meniadakan *background*, dekonvolusi *peak* yang bertumpang tindih dan menghitung konsentrasi unsur. Contoh hasil karakterisasi *graphene oxide* ditunjukkan pada Gambar 13.



Gambar 13. Spektrum EDX *graphene oxide* (Tran *et al.*, 2020).

2.8 Validasi Metode

Validasi merupakan konfirmasi melalui pemeriksaan dan penyediaan bukti objektif bahwa persyaratan tertentu untuk penggunaan yang dimaksudkan tertentu terpenuhi. Validasi metode analisis bertujuan untuk memastikan dan mengkonfirmasi bahwa metode analisis tersebut sudah sesuai untuk peruntukannya. Validasi biasanya diperuntukkan untuk metode analisa yang baru dibuat dan dikembangkan.

2.8.1. Linieritas

Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linieritas metode dapat menggambarkan ketelitian pengerjaan analisis suatu metode yang ditunjukkan oleh nilai koefisien regresi ($r \geq 0,995$).

2.8.2. Presisi

Presisi atau *precision* adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (%RSD). Presisi dapat dinyatakan sebagai *repeatability* (keterulangan) atau *reproducibility* (ketertiruan). Simpangan baku relatif (%RSD) ditentukan dengan menggunakan Persamaan (1).

$$\% RSD = \frac{SD}{x} \times 100 \quad (1)$$

SD : standar deviasi

x : nilai rata-rata

RSD : relatif standar deviasi

Kriteria seksama diberikan jika metode memberikan nilai $\%RSD \leq 2\%$. Kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang dianalisis, jumlah sampel dan kondisi laboratorium. Selain itu, batas keberterimaan presisi juga dapat ditentukan dengan membandingkan nilai simpangan baku dengan simpangan baku Horwitz (%RSD Horwitz), dengan syarat nilai simpangan baku lebih kecil dari simpangan baku Horwitz. Simpangan baku Horwitz (%RSD Horwitz), ditentukan dengan menggunakan Persamaan (2).

$$\%RSD \text{ Horwitz} = 0,65 \times (1-0,5 \log C) \quad (2)$$

dengan c adalah konsentrasi analit dinyatakan sebagai fraksi massa.

2.8.3. Akurasi

Akurasi merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Persen perolehan kembali (*recovery*) dihitung dengan Persamaan (3).

$$\% \text{ recovery} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad (3)$$

C_1 : konsentrasi dari analit dalam campuran sampel + sejumlah tertentu analit

C_2 : konsentrasi dari analit dalam sampel

C_3 : konsentrasi dari analit yang ditambahkan ke dalam sampel

2.8.4 Batas Deteksi (LoD) dan Batas Kuantifikasi (LoQ)

Batas deteksi merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko. Batas kuantitasi merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. Batas deteksi ditentukan dengan menggunakan Persamaan 4 dan batas kuantifikasi ditentukan dengan Persamaan 5.

$$LoD = 3SD/b \quad (4)$$

$$LoQ = 10 SD/b \quad (5)$$

dengan, SD adalah standar deviasi dan b slope kurva kalibrasi (Riyanto, 2014).

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Pelaksanaan

Penelitian ini dilakukan pada bulan Maret – Agustus 2023 di Unit Pelayanan Teknis Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi (UPT- LTSIT) Universitas Lampung. Karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) dilakukan di UPT- LTSIT. Karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan di LIPI UPT Balai Pengolahan Mineral Lampung.

3.2. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini diantaranya gelas Beaker, gelas Erlenmeyer, labu ukur, neraca analitik, tabung reaksi, rak tabung reaksi, mortar dan alu, *hot plate magnetic stirrer*, *spinbar*, sentrifugas, *oven*, corong kaca, pipet tetes, pipet *volume*, *bulp* pipet, kertas saring, cawan krus, batang pengaduk, spatula, pH meter, botol semprot, desikator, ultrasonik, *shiever*, mortar, ATR *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Agilent Cary 640, *X-Ray Diffraction* (XRD) (PANalytical X'Pert3 Powder), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) Zeiss EVO MA 10, dan spektrofotometer UV-Vis Agilent Technologies Cary 100.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit singkong, *Tetracycline Hydrochloride* (Sigma Aldrich), *Graphite Powder* (Cproweld), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), HCl 37% (Merck), Asetonitril (Merck), Metanol (Merck), Etanol (Merck), H_2SO_4 98% (Merck), KMnO_4 (Merck), H_2O_2 30% (Merck) dan akuades.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pembuatan *Graphite* dari Kulit Singkong

Limbah kulit singkong dipotong kecil-kecil, lalu dicuci bersih dengan air beberapa kali untuk menghilangkan debu dan kotoran, setelah itu dikeringkan dibawah sinar matahari selama 2 sampai 3 hari dan dikeringkan dalam oven selama 1,5 jam pada suhu 100 °C. Kulit singkong yang sudah kering dihaluskan dengan menggunakan mortar hingga menjadi serbuk, lalu serbuk dimasukkan ke dalam cawan krus sebanyak ± 6 g, lalu di *furnace* dengan suhu 350 °C selama 2 jam. Arang yang diperoleh didinginkan ke dalam desikator selama 15 menit, kemudian dihaluskan menggunakan mortar dan disaring menggunakan shiever 100 um untuk dapat digunakan pada tahap selanjutnya.

Arang hasil karbonisasi ditimbang 5 gr 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 FeCl_3 0,2 M sebanyak 4 mL dan dinaikan kecepatan putaran 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. Kemudian disentrifus. dan endapan dicuci dengan akuades hingga pH 7 (netral), selanjutnya endapan yang telah netral dikeringkan di dalam oven pada suhu 50 °C semalaman dan dilanjutkan dengan suhu 110 °C selama 5 jam. Sampel yang telah dioven dimasukan ke dalam desikator selama 15 menit untuk didinginkan.

3.3.2 Pembuatan *Graphene Oxide*

Sebanyak 1 g *graphite* dimasukkan ke dalam gelas Beaker di lemari asam, kemudian ditambahkan 23 mL H_2SO_4 pekat dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dalam penangas es (0 °C). Larutan campuran

ditambahkan 3 gr KMnO_4 secara perlahan dan suhu dipertahankan di bawah 10 °C, diaduk selama 30 menit pada suhu 35 °C, kemudian tambahkan akuades 46 mL secara perlahan dan mengalami kenaikan suhu hingga 98 °C, lalu didiamkan selama 15 menit (Li *et al.*, 2013).

Reaksi yang terjadi dihentikan dengan menambahkan 140 mL akuades diikuti dengan penambahan 10 mL larutan H_2O_2 30% sambil diaduk 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 °C selama 6 jam sehingga terbentuk *graphene oxide* (Li *et al.*, 2013).

3.3.3 Karakterisasi *Graphite* dan *Graphene Oxide*

Karakteristik gugus fungsi pada *graphite* dan *graphene oxide* diidentifikasi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Morfologi, identifikasi unsur, dan komposisi kuantitatif *graphene oxide* diidentifikasi menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX). Fase kristal *graphene oxide* diidentifikasi menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD).

3.3.4 Pembuatan Larutan Induk Tetrasiklin 1000 mg/L

Larutan induk antibiotik tetrasiklin 1000 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 100 mg tetrasiklin HCl dengan larutan HCl 0,1 M dalam labu takar 100 mL hingga tanda tera dan dihomogenkan.

3.3.5 Optimasi Parameter Ekstraksi Tetrasiklin Menggunakan Metode DSPE

3.3.5.1 Penentuan pH Optimum

Graphene oxide sebanyak 10 mg dimasukkan ke dalam gelas Erlenmeyer 25 mL. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan tetrasiklin 10 mg/L. pH 3; 5; 7; 9; 11 diatur dengan menggunakan larutan HCl 0,1 M atau larutan NaOH 0,1 M. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifus dengan 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk ditentukan serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 357 nm.

3.3.5.2 Penentuan Konsentrasi Optimum

Graphene oxide sebanyak 10 mg dimasukkan ke dalam gelas Erlenmeyer 25 mL. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan tetrasiklin 5, 10, 20, 40, 80 mg/L. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk ditentukan serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 357 nm.

3.3.5.3 Penentuan Waktu Optimum

Graphene oxide sebanyak 10 mg dimasukkan ke dalam gelas Erlenmeyer 25 mL. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan tetrasiklin 10 mg/L. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi dengan variasi waktu 5, 10, 15, 20 dan 25 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk ditentukan serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 357 nm.

3.3.5.4 Penentuan Massa Adsorben Optimum

Graphene oxide sebanyak 10, 15, 20 dan 25 mg dimasukkan ke dalam masing-masing gelas Erlenmeyer 25 mL. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan tetrasiklin 10 mg/L. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk ditentukan serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 357 nm.

3.3.5.5 Pelarut Desorpsi

Graphene oxide sebanyak 10 mg dimasukkan ke dalam gelas Erlenmeyer 25 mL. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan tetrasiklin 10 mg/L. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Endapan yang dihasilkan dielusi menggunakan pelarut metanol, etanol, dan asetronitril, kemudian dilakukan sonifikasi selama 2 menit dan suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk ditentukan serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 357 nm.

3.3.6 Validasi Metode

3.3.6.1 Linieritas

Linieritas ditentukan dengan membuat larutan kerja standar tetrasiklin 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 30; 40; 50 dan 60 mg/L. Larutan kerja dibuat dari pengenceran bertingkat dari stok induk larutan standar tetrasiklin 1000 mg/L. Larutan kerja ini diukur serapannya spektrofotometer UV-Vis pada 357 nm. Kemudian dibuat kurva larutan standar dan dihitung nilai regresi liniernya ($>0,995$).

3.3.6.2 Presisi

Sebanyak 10 mL larutan sampel diadsorpsikan ke 10 mg *graphene oxide*.

Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Endapan yang dihasilkan dielusi dan dilakukan sonifikasi selama 2 menit. Kemudian suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan diukur serapannya spektrofotometer UV-Vis pada 357 nm dan dilakukan sebanyak 7 kali. Dihitung nilai %RSD tetrasiklin terukur dan dibandingkan dengan %CV Horwitz.

3.3.6.3 Akurasi

Sebanyak 10 mL larutan sampel ditambahkan larutan standar 10 mg/L tetrasiklin dan diadsorpsikan ke 100 mg *graphene oxide*. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Endapan yang dihasilkan dielusi dan dilakukan sonifikasi selama 2 menit. Kemudian suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis pada 357 nm dan dilakukan sebanyak 7 kali. Dihitung nilai persen perolehan kembali tetrasiklin yang terukur.

3.3.6.4 Batas Deteksi dan Kuantifikasi

Batas deteksi dan batas kuantifikasi ditentukan dengan menghitung standar deviasi (SD) presisi dan slope (b) kurva kalibrasi. Batas deteksi (LoD) didapat dengan $3 \times \text{SD}/b$ dan batas kuantifikasi (LoQ) dengan $10 \times \text{SD}/b$.

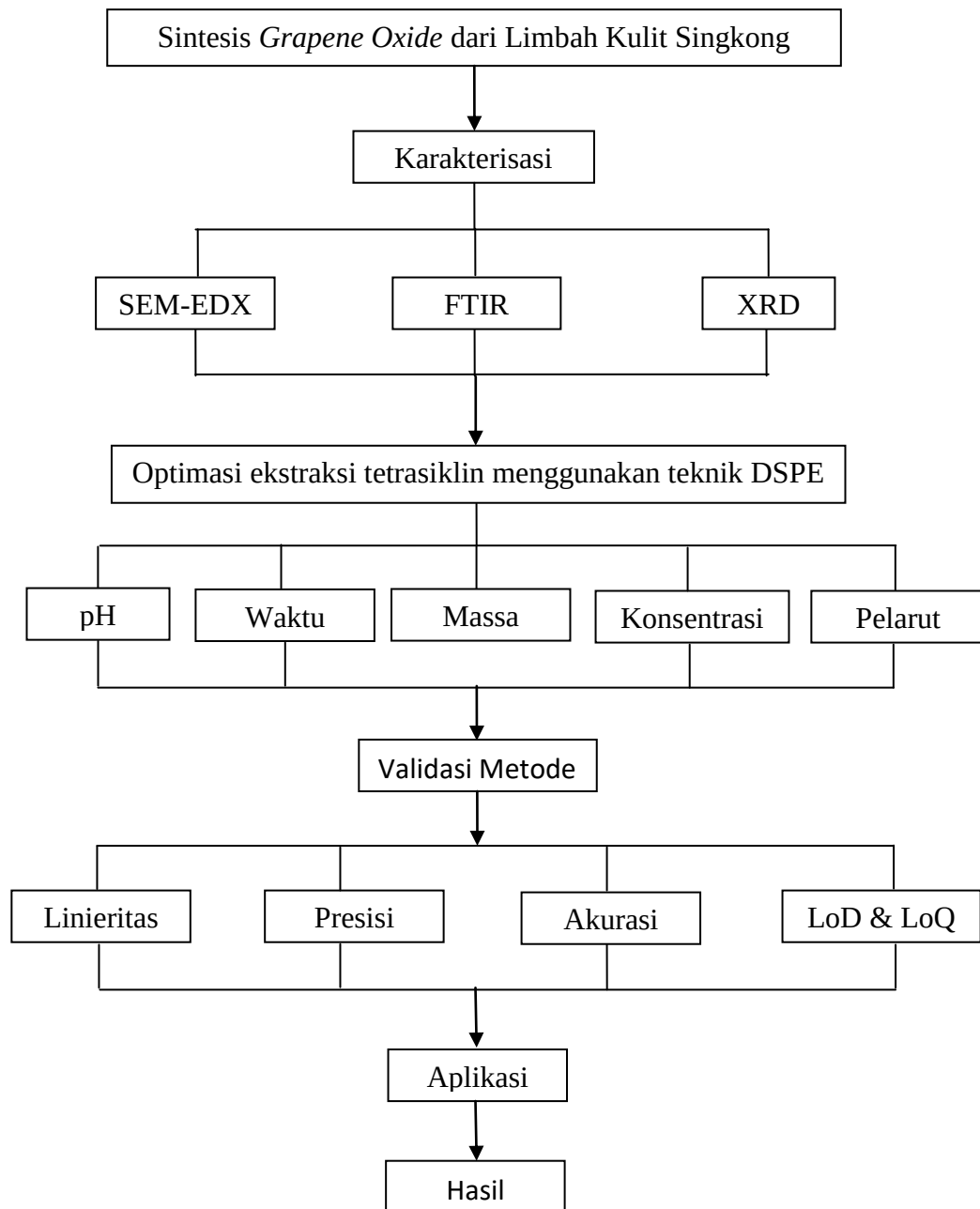
3.3.7 Aplikasi

Pengambilan sampel limbah cair dilakukan di rumah sakit Bandar Lampung. Sampel yang terkumpul disaring menggunakan 0,45 μm Kertas saring nilon untuk menghilangkan partikel tersuspensi dan disimpan dalam botol polietilen pada 4 °C sebelum analisis. Sebanyak 10 mL larutan sampel diadsorpsikan ke

10 mg *graphene oxide*. Kemudian dicampur secara menyeluruh dengan sonifikasi selama 5 menit. Suspensi diinkubasi selama 30 menit dan dibungkus dengan aluminium foil. Setelah inkubasi, suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Endapan yang dihasilkan dielusi dan dilakukan sonifikasi selama 2 menit. Kemudian suspensi disentrifugasi pada 10000 rpm selama 10 menit. Supernatan dipisahkan untuk diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 357 nm dan dilakukan sebanyak 3 kali.

3.3.8 Diagram Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahapan yaitu pembuatan *graphene oxide* dari kulit singkong, optimasi DSPE, validasi metode DSPE dan Aplikasi DSPE. Adapun untuk skema penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 14.



Gambar 14. Diagram alir dari penelitian.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Penelitian ini telah berhasil mensintesis *graphene oxide* dari limbah kulit singkong yang telah divalidasi dengan *graphene oxide* standar memberikan hasil karakterisasi FTIR, memiliki gugus fungsi hidroksil (-OH) pada bilangan gelombang 3229 cm^{-1} , karbonil (-C=O) pada bilangan gelombang 1741 cm^{-1} , alkena (-C=C) bilangan gelombang 1599 cm^{-1} dan epoksi (C-O-C) pada bilangan gelombang 1021 cm^{-1} .
2. Hasil karakterisasi XRD *graphene oxide* memiliki sudut 2θ pada $12,70^\circ$, dan $24,33^\circ$ dengan bentuk amorf, serta berdasarkan SEM-EDX memiliki morfologi permukaan berkerut dan bergelombang (*wavy wrinkled areas*) membentuk serpihan lembaran dengan permukaan halus, memiliki komposisi unsur yang cukup tinggi yaitu karbon 56,34%, oksigen 43,21% dan kalium 0,45%.
3. Optimasi DSPE oleh *graphene oxide* dari kulit singkong didapatkan pada konsentrasi tetrasiklin 10 ppm pada pH 5 dengan massa adsorben 20 mg dan waktu kontak 10 menit dengan adsorpsi optimum sebesar 66,03% dan pelarut desorpsi optimum menggunakan pelarut metanol dengan desorpsi sebesar 87,75%.
4. Validasi metode menunjukan hasil yang baik dengan memenuhi batas keberterimaan setiap parameter uji. Nilai linieritas didapatkan 0.9997, presisi

(RSD) 5,47% dan akurasi (*recovery*) 81,40 – 93,66%. Nilai batas deteksi (LoD) = 1,769 mg/L dan batas kuantifikasi (LoQ) = 5,895 mg/L.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka pada penelitian selanjutnya disarankan:

1. Melakukan optimasi pembuatan *graphite* untuk mendapatkan *graphite* yang maksimal.
2. Memperpanjang waktu sonikasi agar *graphite oxide* mengelupas lebih maksimal sehingga terbentuk lembaran-lembaran *graphene oxide*.
3. Penentuan residu tetrasiklin dalam air limbah dianjurkan menggunakan instrumen yang memiliki batas deteksi yang lebih rendah.
4. Optimasi adsorpsi konsentrasi tetrasiklin dilakukan pada konsentrasi yang lebih kecil.

DAFTAR PUSTAKA

- Ain, Q. T., Haq, S. H., Alshammari, A., Al-Mutlaq, M. A., and Anjum, M. N. 2019. The Systemic Effect of PEG-nGO-Induced Oxidative Stress in Vivo in a Rodent Model. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10(1), 901-911.
- Akhavan, O., Keyvan, B., and Ali, M. 2014. Synthesis of Graphene from Natural and Industrial Carbonaceous Wastes. *RSC Advances* 4(39): 20441–48.
- Alam, S. N., Nidhi, S., and Lailesh, K. 2017. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (RGO). *Graphene* 6(01): 1–18.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D. and Schenck, F.J. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), pp.412-431..
- Artiyani, A., dan Soedjono. S. 2011. Bioetanol dari Limbah Kulit Singkong Melalui Proses Hidrolisis dan Fermentasi Dengan *Saccharomyces Cerevisiae*. *Prosiding Seminar Nasional Manajemen Teknologi XIII* 1–8.
- Asnawati, A., Kharismaningrum, R. R., dan Novita, A. 2017. Penentuan Kapasitas Adsorpsi Selulosa Terhadap Rhodamin B dalam Sintesis Dinamis. *Jurnal Kimia Riset*. 2(1): 23-29.
- Azzouz, A., Kailasa, S. K., Lee, S. S., Rascón, A. J., Ballesteros, E., Zhang, M., and Kim, K. H. 2018. Review of Nanomaterials as Sorbents in Solid-Phase Extraction for Environmental Samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, 347-369
- Badan Pusat Statistik. 2018. Tanaman Ubi Kayu Per-Provinsi. Badan Pusat Statistik. Jakarta.
- Bahl, B. S., Tuli, G. D., and Bahl. 1997. *Essential of Physical Chemistry*. S. Chand and Company, Ltd, New Delhi.

- Ben, Y., Fu, C., Hu, M., Liu, L., Wong, M. H., and Zheng, C. 2019. Human Health Risk Assessment of Antibiotic Resistance Associated with Antibiotic Residues in The Environment: A Review. *Environmental Research*, 169: 483–493.
- Bunaciu, A. A., and Aboul, Y. A. 2014. Biomedical Investigations Using Fourier Transform-Infrared Microspectroscopy. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 44(3): 270–76.
- Che Man, Y. B., Syahariza, M. E. S. M., Jinap., and Bakar. 2005. Analysis of Potential Lard Adulteration in Chocolate and Chocolate Products Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Chemistry* 90(4): 815–19.
- Che Man, Y. B., Syahariza, Z. A., and Rohman, A. 2010. Chapter 1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: Development, Technique, and Application in the Analysis of Fats and Oils, in *Fourier Transform Spectroscopy* edited by Oliver J Ress, New York. Nova Science Publisher 1-36.
- Chen, Y., Yu, L. M., Jin, Y., Li, Q. W., Jun, M. L., and Cui, J. R. 2017. Aqueous Tetracycline Degradation by H_2O_2 Alone: Removal and Transformation Pathway. *Chemical Engineering Journal* 307: 15–23.
- Chen, B., Li, Y., Du, Q., Pi, X., Wang, Y., Sun, Y., Wang, M., Zhang, Y., Chen, K. and Zhu, J. 2022. Effective Removal of Tetracycline from Water Using Copper alginate@ Graphene Oxide with In-Situ Grown MOF-525 Composite: Synthesis, Characterization and Adsorption Mechanisms. *Nanomaterials*, 12(17), 2897.
- Cvetkovic, J., Violeta, M., Vesna, J., Marija, D., and Gordana, S. 2016. The Evaluation of Different Sorbents and Solvent Mixtures in PAH Sample Preparation for GC/GC-MS Analysis. *Advanced Technologies* 5(1): 31–38.
- Da Silva Bruckmann, F., Ledur, C. M., da Silva, I. Z., Dotto, G. L., and Rhoden, C. R. B. 2022. A DFT Theoretical and Experimental Study About Tetracycline Adsorption Onto Magnetic Graphene Oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 353, 118837
- Daghrir, R., and Drogui. 2013. Tetracycline Antibiotics in the Environment: A Review. *Environmental Chemistry Letters* 11(3): 209–27.

- Davis, R., and Mauer, L. J. 2010. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy: A Rapid Tool for Detection and Analysis of Foodborne Pathogenic Bacteria. *Formatex J.* p 1582-1594.
- Dzomba, P., Kugara, J. and Zaranyika, M. F. 2015. Extraction Of Tetracycline Antimicrobials From River Water And Sediment: A Comparative Study of Three Solid Phase Extraction Methods. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 9(19): 523-531.
- Dewi, K. 2020. Sintesis dan Karakterisasi Natural Graphite dan Graphite Oxide (GO) dari Limbah Tongkol Jagung. Skripsi. Universitas Pertamina. Jakarta Selatan.
- Dimiev, A. M., Sergei, M. B., Riichiro, S., and James M. T. 2012. Reversible Formation of Ammonium Persulfate / Sulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and Their Peculiar Raman Spectra. (9): 7842–49.
- Demiral, I., Samdan, C., and Demiral, H. 2021. Enrichment of The Surface Functional Groups Of Activated Carbon By Modification Method. *Surfaces and Interfaces*. 22: 100873.
- Dong, Y., Yi, C., Yang, S., Wang, J., Chen, P., Liu, X. and Liu, B. F. 2019. A Substrate-Free Graphene Oxide-Based Micromotor For Rapid Adsorption Of Antibiotics. *Nanoscale*, 11(10), 4562-4570.
- Fan, Y., Shen, N. H., Koschny, T., and Soukoulis, C. M. 2015. Tunable Terahertz Meta-Surface with Graphene Cut-Wires. *Acs Photonics*, 2(1), 151-156.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S.M. and Su, X., 2012. Adsorption And Removal of Tetracycline Antibiotics from Aqueous Solution by Graphene Oxide. *Journal of Colloid and Interface science*, 368(1), pp.540-546.
- Ghadim, E.E., Manouchehri, F., Soleimani, G., Hosseini, H., Kimiagar, S. and Nafisi, S. 2013. Adsorption Properties of Tetracycline onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *PLoS One*, 8(11), p.e79254.
- Girao, A. V., Caputo, G., and Ferro, M. C., 2017, Application of Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75: 153-168.

- Gilman dan Goodman. 2007. *Dasar Farmakologi Terapi*. Edisi 10, Vol.2, 48: 1247-1253.
- González, C., Miguel, A., Antonio, V., Herrera, H., Javier, H. B., and Miguel, Á. R. D. 2013. Analysis of Pesticides Residues in Environmental Water Samples Using Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersive Solid-Phase Extraction. *Journal of Separation Science* 36(3): 556–63.
- Guerrero-Fajardo, C.A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Preparation and Characterization of Graphene Oxide for Pb(II) and Zn(II) Ions Adsorption from Aqueous Solution: Experimental, Thermodynamic and Kinetic Study. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1022. <https://doi.org/10.3390/nano1006102>.
- Gul, W., and Alrobei, H. (2021). Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on The Physical and Mechanical Properties of Medium Density Fiberboard. *Polymers*, 13(11), 1818.
- Habte, A. T., Ayele, D. W., and Hu, M. 2019. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 2-3.
- Han, L., Sapozhnikova, Y., and Lehotay, S. J. 2014. Streamlined Sample Cleanup Using Combined Dispersive Solid-Phase Extraction and In-Vial Filtration for Analysis of Pesticides and Environmental Pollutants in Shrimp. *Analytica Chimica Acta*, 827, 40-46.
- Hartanto, S., dan Ratnawati, R., 2018. Pembuatan Karbon Aktif Dari Tempurung Kelapa Sawit Dengan Metode Aktivasi Kimia. *Jurnal Sains Materi Indonesia* 12(1): 12–16.
- Hof, M. 2003. Basics of Optical Spectroscopy. *Handbook of Spectroscopy*, 1, 39-47.
- Hoff, R. B., Pizzolato, T. M., Peralba, M. D. C. R., Díaz-Cruz, M. S., and Barceló, D. 2015. Determination of Sulfonamide Antibiotics and Metabolites in Liver, Muscle and Kidney Samples by Pressurized Liquid Extraction or Ultrasound-Assisted Extraction Followed By Liquid Chromatography–Quadrupole Linear Ion Trap-Tandem Mass Spectrometry (HPLC–QqLIT-MS/MS). *Talanta*, 134, 768-778.

- Husnah, M., Hafizh, A., Fakhri, F., Rohman, Akfany, H., Aimon, and Ferry, I., 2017. A Modified Marcano Method for Improving Electrical Properties of Reduced Graphene Oxide (RGO). *Materials Research Express* 4(6): 064001.
- Hlavka, J. J., and J. H. Boothe, 1985: *The Tetracyclines*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo
- Ikawati dan Melati. 2009. Pembuatan Karbon Aktif dari Limbah Kulit Singkong UKM Tapioka Kabupaten Pati 1–8.
- 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(1), 8215271.
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W. J., Jung, J., and Greaves, J. 2010. Degradation of Tetracycline Antibiotics: Mechanisms and Kinetic Studies for Advanced Oxidation/Reduction Processes. *Chemosphere*, 78(5), 533-540.
- Kang, Jong Hun, Taehoon Kim, Jaeyoo Choi, Jisoo Park, Yern Seung Kim, Mi Se Chang, Haesol Jung, Kyung Tae Park, Seung Jae Yang, and Chong Rae Park. 2016. Hidden Second Oxidation Step of Hummers method. *Chemistry of Materials*, 28(3), 756-764.
- Khan, Z. U., Kausar, A., and Ullah, H. 2016. A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(6), 559-581.
- Kusrini, E., Atik, S., Anwar, U., Munawar, K., and Volkan, D. 2019. Synthesis and Characterization of Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide from Graphite Waste Using Modified Hummers Method and Zinc as Reducing Agent. *International Journal of Technology* 10(6): 1093–1104.
- Lehotay, S. J. 2011. QuEChERS Sample Preparation Approach for Mass Spectrometric Analysis of Pesticide Residues in Foods. *Mass spectrometry in food safety: methods and protocols*, 65-91.
- 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, 540–543.

- Li, J., Xiangqiong, Z., Tianhui, R., and Emile, V. D. H. 2014. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. *Lubricants* 2(3): 137–61.
- Li, R., Yuan, Q., Zhang, Y., Ling, J., and Han, T. 2011. Hydrophilic Interaction Chromatographic Determination of Oxytetracycline in The Environmental Water Using Silica Column. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 34(7), 511-520.
- Lin, Y., Xu, S., and Li, J. 2013. Fast and Highly Efficient Tetracyclines Removal from Environmental Waters by Graphene Oxide Functionalized Magnetic Particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685.
- Liu, Y., Guodong, W., Lu, W., Xianlong, Li., Qiong, L., and Ping, N. 2019. Zeolite P Synthesis Based on Fly Ash and Its Removal of Cu(II) and Ni(II) Ions. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27(2): 341–48.
- López Mata, C., Aguilar Aguilar, J. O., Peña Méndez, Y., Nicho, M. E., Altuzar Coello, P., Zavala Pimentel, J. M., and Canté Góngora, D. 2012. Caracterización Óptica Y Morfológica De Materiales Compuestos De P3OT Y Nanotubos De Carbono Funcionalizados. *Química hoy*, 2(2), 18-23.
- Macías, G. A., Gómez, C., Alfaro, D., Alexandre, F., and Martínez, N. 2017. Study of the Adsorption and Electroadsorption Process of Cu (II) Ions within Thermally and Chemically Modified Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials* 328(II): 46–55.
- Maity, J., and Ray. 2018. Chitosan Based Nano Composite Adsorbent Synthesis, Characterization and Application for Adsorption of Binary Mixtures of Pb(II) and Cd(II) from Water. *Carbohydrate Polymers* 182(II): 159–71.
- Marcano, D. C., Dmitry, V. K., Jacob, M. B., Alexander, S., Zhengzong, S., Alexander, S., Lawrence, B. A., Wei, L., and James, M. T., 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4(8): 4806–14.
- Mijangos, L., Bizkarguenaga, A. P., Fernández., and Zuloaga. 2015. 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 A* 1389: 8–18.
- Mu, S. J., Yu, C. S., Li, H. X., Si, D. L., Te, H., and Hong, B. T. 2013. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. *Chinese Physics Letters* 30(9): 10–13.

- Mujiyanti, D.R., Nuryanti, dan Kurnati, E.S. 2010. Sintesis dan karakterisasi silika gel dari abu sekam padi yang dimobilisasi dengan 3-(trimetoksisilil)-1-propanol. *Sains dan Terapan Kimia*. 4(2): 150–167.
- Mulja, M., dan Suharman. 1995. *Analisis Instrumental*. Airlangga University Press. Surabaya.
- Muzakir, A. 2012. *Karakterisasi Material ; Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia*. Bandung.
- Nazri, S. R. B., Liu, W. W., Khe, C. S., Hidayah, N. M. S., Teoh, Y. P., Voon, C. H., Lee, H. C., and Adelyn, P. Y. P. 2018. Synthesis, Characterization and Study of Graphene Oxide. *AIP Conference Proceedings*, 2045 (October 2016), 3-6
- Neolaka, Y. A. B., Yosep, L., Johnson, N., Naat, A. A. P. R., Munawar, I., Handoko, D., and Heri, S. K. 2020. The Adsorption of Cr(VI) from Water Samples Using Graphene Oxide-Magnetic (GO-Fe₃O₄) Synthesized from Natural Cellulose-Based Graphite (Kusambi Wood or Schleicher Oleosa): Study of Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. *Journal of Materials Research and Technology* 9(3): 6544–56.
- Nikolic, J. S., Vesna, P. S. J., Marija, V., Dimitrijevic, D. J. C., Ljiljana, P. S., Ljubisa, B. N., and Violeta, D. M. 2017. Dispersive Solid-Phase Extraction Clean up Combined with Soxhlet Extraction for the Determination of 16 PAHs in Soil Samples by GC-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 97(2): 112–23.
- Oya, A., and H. Marsh. 1982. Phenomena of Catalytic Graphitization. *Journal of Materials Science*. 17(2):309–22
- Olga, Savira K. 2022. Aplikasi Graphene Oxide Dari Limbah Kulit Singkong (*Manihot Utilissima*) Untuk Ekstraksi Antibiotik Tetrasiklin. Skripsi. Universitas Lampung.
- Pambayun, G. S., Yulianto, R. Y. E., Rachimoellah, M., dan Putri, E. M. M. 2013. Pembuaatn Karbon Aktif dari Arang Tempurung Kelapa dengan Aktivator ZnCl₂ dan Na₂CO₃ sebagai Adsorben untuk Mengurangin Kadar Fenol dalam Air Limbah. *Jurnal Teknik Pomits*. 2(1): 116-120.

- Prabawati, S. 2011. Inovasi Pengolahan Singkong Meningkatkan Pendapatan dan Diversifikasi Pangan. Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian. Bul. Sinar Tani 4 (3404): 1-5.
- Putri, V. D. D., dan Nasution, A. 2016. Analisis Penciri Spektral Gugus Fungsi Asam Lemak Pada Minyak Goreng Kemasan dan Minyak Goreng Curah Serta Pengaruh Waktu Pemanasan Dengan Teknik FTIR Spectroscopy. Teknik Fisika 1–6.
- Raffi, S. M., and Suresh. 2011. Screening of Chloramphenicol in Wild and Cultured Shrimp *Penaeus Monodon* by Competitive Enzyme Linked Immunosorbent Assay. International Conference on Chemical, Biological and Environment Sciences (ICCEBS'2011) 313–17.
- Rahimpoor, R., Abdulrahman, B., Davood, N., Farshid, G. S., and Maryam, F. 2020. Sensitive Determination of Urinary Muconic Acid Using Magnetic Dispersive-Solid-Phase Extraction by Magnetic Amino-Functionalised UiO-66. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 00(00): 1–14.
- Ravulapalli, S., and Ravindhranath, K. 2018. Removal of Lead (II) from Wastewater Using Active Carbon of *Caryota Urens* Seeds and Its Embedded Calcium Alginate Beads as Adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering 6(4): 4298–4309.
- Rejczak, T., and Tuzimski. 2017. QuEChERS-Based Extraction with Dispersive Solid Phase Extraction Clean-up Using PSA and ZrO₂-Based Sorbents for Determination of Pesticides in Bovine Milk Samples by HPLC-DAD. Food Chemistry 217: 225–33.
- Rinawati, Hidayat, D., Supriyanto, R., Permana, D. F., and Yunita. 2019. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Low-Cost Activated Carbon Derived from Rice Husk. *Journal of Physics: Conference Series*, 1338(1).
- Riyanto. 2014. Validasi dan Verifikasi Metode Uji: Sesuai Dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi. Ed.1, Cet. 1. Yogyakarta: Deepublish.
- Roderick, I., Mackie, S. K., Ivan, K., Joanne, C., Scott, M., and Rustam I. A. 2006. Tetracycline Residues and Tetracycline Resistance Genes in Groundwater Impacted by Swine Production Facilities, Animal Biotechnology, 17(2): 157-176.

- Rohmah, S. A. A., Afidatul, M., dan Rahma, D. M. 2021. Validasi Metode Penetapan Kadar Pengawet Natrium Benzoat Pada Sari Kedelai Di Beberapa Kecamatan Di Kabupaten Tulungagung Menggunakan Spektrofotometer Uv-Vis. *Jurnal Sains Dan Kesehatan* 3(2): 120–27.
- Rohman, A. C., and Yusof, F. M. 2014. The Use of FTIR Spectroscopy and Chemometrics for Rapid Authentication of Extra Virgin Olive Oil 207–13.
- Rohman, A. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Pustaka Pelajar. Yogyakarta.
- Román, I. P., Chisvert, A., and Antonio, C. 2011. Dispersive Solid-Phase Extraction Based on Oleic Acid-Coated Magnetic Nanoparticles Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry for UV-Filter Determination in Water Samples. *Journal of Chromatography A* 1218(18): 2467–75.
- Rozi, Z., Fakhru, A. M., and Nasruddin. 2014. Adsorpsi Isotermal Hidrogen Pada Karbon Aktif Berbahan Dasar Cangkang Sawit Pada Temperatur 45 °C. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik Universitas Riau* 1(2): 1–13.
- Sadutto, D. and Picó, Y. 2020. Sample Preparation to Determine Pharmaceutical and Personal Care Products in an All-Water Matrix: Solid Phase Extraction. *Molecules*, 25(21): 5204
- Sadowska, R. A., Magdalena, S., and Ewa, C. 2015. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coffee and Coffee Substitutes Using Dispersive SPE and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Food Analytical Methods* 8(1): 109–21.
- Salim, E. 2011. *Mengolah Singkong Menjadi Tepung Mocaf*. Andi Offset. Yogyakarta.
- Sanderson, H., Flemming, I., Richard, A., Brain, B. H., Jim, K. B., Christian, J. W., David J. J., and Keith, R. S. 2005. Dissipation of Oxytetracycline, Chlortetracycline, Tetracycline and Doxycycline Using HPLC-UV and LC/MS/MS under Aquatic Semi-Field Microcosm Conditions. *Chemosphere* 60(5): 619–29.
- Sari, M, P., dan Risfidian, M. 2017. Penggunaan Karbon Aktif dari Ampas Tebu Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Merah Limbah Cair Industri Songket. *JPSI*. 7(1): 37-40.

- Schweitzer. 2014. Scanning Electron Microscope. Radiological and Environmental Management. Purdue University.
- Ścigalski, P., and Kosobucki, P. 2020. Recent Materials Developed for Dispersive Solid Phase Extraction. *Molecules* (Basel, Switzerland) 25(21): 1–26.
- Shahriary, L., and Athawale, A., 2014. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. *Renew. Energy Environ. Eng.* 2.
- Shao, L., Ren, Z., Zhang, G., and Chen, L. 2012. Facile Synthesis, Characterization of A MnFe₂O₄/Activated Carbon Magnetic Composite and Its Effectiveness in Tetracycline Removal. *Materials Chemistry and Physics*, 135(1), 16-24.
- Stuart, B. H. 2004. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Sujiono, E. H., Zurnansyah, Zabrian, D., Dahlan, M. Y., Amin, B. D., Samnur, and Agus, J. 2020. Graphene Oxide Based Coconut Shell Waste: Synthesis by Modified Hummers Method and Characterization. *Heliyon*, 6(8), 2-3.
- Suryawan, B. 2004. Karakteristik Zeolit Indonesia Sebagai Adsorben Uap Air. Disertasi. Universitas Indonesia. Jakarta.
- Suhartati, T. 2017. Dasar-dasar Spektrofotometri Uv-vis dan Spektrometri Massa untuk Penentuan struktur Senyawa organik. Aura. Lampung.
- Suseno, J. E., dan Firdausi, K. S. 2008. Rancang Bangun Spektroskopi FTIR (Fourier Transform Infrared) untuk Penentuan Kualitas Susu Sapi, *Berkala Fisika*, 11(1): 23-28.
- Tadyszak, K., Wychowaniec, J.K. and Litowczenko, J. 2018. Biomedical Applications of Graphene-Based Structures. *Nanomaterials*. 8. 944. 10.3390/nano8110944.
- Tjay, T. H., dan Rahardja, K. 2007. Obat-Obat Penting Khasiat, Penggunaan dan Efek-Efek Sampingnya, Edisi Keenam. PT. Elex Media Komputindo. Jakarta.
- Tohamy, H. S., Badawi, A., Mohamed, A. Y., Amira, E. M. A., Mohamed, E., and Samir, K. 2020. Preparation of Eco-Friendly Graphene Oxide from Agricultural Wastes for Water Treatment. *Desalination and Water Treatment* 191: 250–62.

- Tolumeko, C. L., Sesa, E., and Darwis, D. 2017. Penentuan Waktu Kontak Optimum Arang Aktif Kulit Kakao Sebagai Adsorben Ion Timbal (Pb). *Gravitasi*. 16(1): 27-32.
- Tran, D. T. 2020. rGO/Persulfate Metal-Free Catalytic System for the Degradation of Tetracycline: Effect of Reaction Parameters. *Materials Research Express*, 7(7), 075501.
- Utami, L. A., and Putri, D. H. 2020. The Effect of Ethanol Solvent Concentration on Antimicrobial Activities The Extract of Andalas Endophytic Bacteria (*Morus macrorura* miq.) Fermentation Product. *Eksakta: Berkala Ilmiah Bidang MIPA*. 21(1): 1–6.
- Wang, J., MacNeil, J. D. and Kay, J. F. 2012. Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food. A John Wiley & Sons. Inc. Publication. United States of America: 48-52, 75-79
- Warren, B. E. 1969. X-Ray Diffraction, Dover Publications. Inc., New York.
- Wissler, M. 2006. Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications. *Journal of Power Sources*. 156(2):142–50.
- Xiong, W., Zeng, Z., Li, X., Zeng, G., Xiao, R., Yang, Z., Zhou, Y., Zhang, C., Cheng, M., Hu, L., Zhou, C., Qin, L., Xu, R., and Zhang, Y., 2018. Multi-Walled Carbon Nanotube/Amino-Functionalized MIL-53(Fe) Composites: Remarkable Adsorptive Removal of Antibiotics from Aqueous Solutions. *Chemosphere* 210, 1061–1069.
- Xu, X., Baoyu, G., Qinyan, Y., and Qianqian, Z. 2011. Sorption of Phosphate onto Giant Reed Based Adsorbent: FTIR, Raman Spectrum Analysis and Dynamic Sorption/Desorption Properties in Filter Bed. *Bioresource Technology* 102(9): 5278–82.
- Xu, Z., Yuwei, Z., Zhenhua, S., Daofang, Z., Yuanxing, H., Siyi, G., and Weifang, C. 2020. Understanding Reactions and Pore-Forming Mechanisms between Waste Cotton Woven and FeCl₃ during the Synthesis of Magnetic Activated Carbon. *Chemosphere* 241: 125120.
- Yang, C., Song, G., and Lim, W. 2020. A Review of the Toxicity in Fish Exposed to Antibiotics. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, 108840.

- Zaaba, N. I., Foo, U. H., Tan, W. L., and Voon. 2017. Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering* 184: 469–77.
- Zaini, N., Hanapi, N. S. M., Ibrahim, W. N. W., Osman, R., Kamaruzaman, S., Yahaya, N., and Anis, A. L. 2022. Dispersive Micro-Solid-Phase Extraction (D- μ -SPE) with Polypyrrole-Graphene Oxide (PPY-Go) Nanocomposite Sorbent for The Determination of Tetracycline Antibiotics in Water Samples. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 26(5), 953-964.
- Zhang, Y., Jing, S., Zhengwen, X., Yue, C., and Duanmei, S. 2018. Degradation of Tetracycline in a Schorl/H₂O₂ System: Proposed Mechanism and Intermediates. *Chemosphere* 202: 661–68.
- Zhang, Y., Zhiyong, X., Surong, L., Zhenxia, D., and Xiaoxia, L. 2016. Simultaneous Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Reclaimed Water Using Solid-Phase Extraction Followed by Ultra-Performance Convergence Chromatography with Photodiode Array Detection. *Journal of Separation Science* 39(5): 993–99.
- Zhang, Z., Yuping, W., Xiaowei, L., Yingyu, W., Hui, L., Qin, F., Yawen, S. T., and Xi, X. 2017. Multi-Class Method for the Determination of Nitroimidazoles, Nitrofurans, and Chloramphenicol in Chicken Muscle and Egg by Dispersive-Solid Phase Extraction and Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Food Chemistry* 217: 182–90.
- Zhao, X., Wang, J., and Wang, S. 2018. Development of Water-Compatible Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for the Detection of Six Sulfonamides in Animal-Derived Foods. *Journal of Chromatography A*. 1574: 9–17.
- Zhuang, Y., Han, B., Chen, R., and Shi, B. 2019. Structural Transformation and Potential Toxicity of Iron-Based Deposits in Drinking Water Distribution Systems. *Water research*, 165, 114999.
- Zhu, H., Chen, T., Liu, J. and Li, D. 2018. Adsorption of Tetracycline Antibiotics from an Aqueous Solution onto Graphene Oxide/Calcium Alginate Composite Fibers. *RSC Advances*, 8(5), pp.2616-2621.