PENGUNAAN KOMBINASI FOTOKATALIS TiO_2 DAN ARANG AKTIF UNTUK PENGOLAHAN LIMBAH FARMASI

Sofia Fatmawati¹, F.X Sulistiyanto W. S¹, Uning Rininingsih E. M¹

¹ Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi “Yayasan Pharmasi Semarang”

*Email: fatmawatisofia@gmail.com

Abstrak

Air limbah farmasi memiliki dampak yang berbahaya bagi lingkungan. Air limbah tersebut dicemari oleh zat kimia organik dan anorganik. Limbah antibiotik seperti misalnya siprofloksasin dapat bersama-sama dengan limbah anorganik seperti ion Cu(II) di perairan. Metode fotokatalisis menggunakan TiO_2 telah terbukti berpotensi untuk mengatasi pencemaran limbah dengan cara yang ramah lingkungan serta menghemat biaya. Arang aktif merupakan media adsorpsi yang tepat untuk disisipkan katalis TiO_2 karena dapat menangkap dan menjerap partikel-partikel sangat halus, tidak bersifat racun, mudah didapat, ekonomis dan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari TiO_2 dengan memperluas permukaan serta mencegah penggumpalan partikel dari TiO_2 . Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh keberadaan arang aktif dan lama penyinaran terhadap efektivitas proses fotodegradasi siprofloksasin yang terkatalisis TiO_2 dengan keberadaan ion Cu(II) . Metode penelitian dilakukan dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan satu sdkt pengaduk magnetik dan lampu tungsten sebagai sumber sinar tampak. Variasi lama penyinaran yang digunakan adalah 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Sedangkan massa kombinasi TiO_2 dengan Arang aktif yang digunakan adalah 25 : 1, 30 : 1, dan 35 : 1. Metode yang digunakan untuk mengetahui konsentrasi siprofloksasin adalah Spektrofotometri Ultra Violet dan konsentrasi ion Cu(II) menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom. Hasil penelitian menunjukan adanya pengaruh variasi lama penyinaran dan variasi massa TiO_2 dan arang aktif pada fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion Cu(II) . Kondisi optimal lama penyinaran pada proses fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion Cu(II) adalah 100 menit dan dengan variasi TiO_2 kombinasi Arang Aktif adalah 35 : 1, pada kondisi tersebut siprofloksasin yang terdegradasi 82,18 % dan ion Cu(II) yang tereduksi 89,83 %.

Kata kunci: Arang aktif; fotokatalis TiO_2 ; ion Cu ; siprofloksasin

PENDAHULUAN

Limbah industri farmasi berkaitan erat dengan masalah pencemaran lingkungan khususnya pencemaran air. Beberapa jenis senyawa obat yang merupakan limbah industri farmasi seperti antibiotik, hormon, pengawet, dan anestesi apabila dibuang tanpa proses pengolahan terlebih dahulu mengakibatkan limbah industri farmasi akan bermuara ke laut sehingga air laut menjadi tercemar (Bila dkk., 2003).

Air juga sering tercemar oleh komponen-komponen anorganik seperti logam berat yang berbahaya, salah satunya adalah ion Cu(II) . Keberadaan ion Cu(II) dalam lingkungan dapat berasal dari pembuangan air limbah industri yang berasal dari industri electroplating, keramik, dan fotografi. Apabila logam tersebut terakumulasi di dalam tubuh dalam jangka waktu lama dan dalam jumlah banyak dapat menyebabkan toksisitas akut dan bersifat fatal (Fardiaz, 1992).

Keberadaan senyawa farmasi dan logam berat dalam air mengakibatkan pencemaran yang dapat mencemari biota, sehingga berdampak pada manusia yang gemar mengonsumsi hasil perikanan. Untuk menghindari dampak negatif tersebut maka keberadaan senyawa farmasi dan logam berat perlu dihilangkan dari perairan.

Dalam beberapa tahun terakhir, metode fotokatalisis menggunakan TiO_2 telah berpotensi untuk mengatasi pencemaran limbah dengan cara yang ramah lingkungan serta menghemat biaya (Behpour dkk., 2010). Pada awal perkembangannya, TiO_2 digunakan sebagai fotokatalis mempunyai kelemahan dalam hal pemisahan katalis setelah proses degradasi dan daya adsorpsi katalis terhadap limbah. TiO_2 sering digunakan untuk fotoreduksi ion logam dan fotooksidasi atau fotodegradasi senyawa organik karena murah dan penanganannya mudah. Fotokatalis TiO_2 dapat mereduksi ion Cu(II) menjadi bentuk logam Cu sehingga tidak toksik di lingkungan

karena TiO_2 mempunyai struktur semikonduktor yang dapat menyediakan elektron setelah disinari dengan energi yang sesuai. TiO_2 adalah fotokatalis paling cocok untuk mengatasi pencemaran air limbah karena bersifat inert secara kimia maupun biologi, biaya relatif murah, dan tidak toksis (Behpour, dkk., 2010). Fotokatalis jika disinari dengan panjang gelombang antara 100-400 nm elektron akan teraktivasi dari pita valensi menuju pita konduksi sehingga menyebabkan terbentuknya hole (muatan positif) pada pita valensi berinteraksi dengan H_2O membentuk radikal OH yang bersifat sebagai oksidator kuat sehingga akan mendegradasi senyawa organik dan elektron pada pita konduksi (muatan negatif) yang berguna untuk mereduksi senyawa anorganik (Perdana dkk., 2014). Mengingat fotoreduksi merupakan pasangan fotodegradasi maka penelitian ini mempelajari efektivitas fotodegradasi siprofloksasin yang terkatalisis TiO_2 dengan keberadaan ion Cu (II).

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Basuki pada tahun 2008, arang aktif adalah media adsorpsi yang dapat disisipkan pada katalis TiO_2 karena dapat menangkap dan mengadsorpsi partikel-partikel sangat halus serta bersifat non-toksik, mudah dibuat dan didapatkan juga ekonomis. Arang aktif dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari TiO_2 dengan memperluas permukaan dari TiO_2 . Dari hasil karakterisasi dengan Scanning Electron Microscopy, arang aktif dapat mencegah penggumpalan antara partikel-partikel TiO_2 . Andayani (2006) telah meneliti kombinasi katalis TiO_2 -arang aktif yang disintesa dengan proses sol-gel dan diimobilisasi pada pelat titanium, katalis dibuat dengan berbagai rasio TiO_2 -arang aktif dan terbukti arang aktif dapat meningkatkan aktivitas katalitik dari TiO_2 . Penelitian ini bertujuan untuk menggunakan kombinasi fotokatalis TiO_2 dan arang aktif yang dapat mendegradasi siprofloksasin sehingga tidak toksik di lingkungan karena TiO_2 mempunyai struktur semikonduktor (Septiani dkk., 2015).

METODOLOGI

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO_2 (Multi Kimia Raya Chemicals), siprofloksasin (Brataco), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck), arang aktif, NaOH (Merck), H_2SO_4

(Merck), akuades, dan kertas saring Whatman 42 (D: 110 mm). Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi reaktor yang dilengkapi dengan satu sddkat pengaduk magnetik merk Spinbar ukuran 2 cm dan lampu UV C 20 watt tipe black light blue (BLB) merk philips. Alat gelas laboratorium dan instrumen meliputi erlenmeyer, pipet volume, corong gelas, labu ukur, gelas beker, neraca analitik, spektrofotometer serapan atom merk Perkin Elmer no seri 3110, dan spektrofotometer UV mini-1240 merk Shimadzu.

Preparasi katalis dilakukan dengan cara mencampurkan 4 gram TiO_2 , 200 ml aquadest dan disonikasi selama 20 menit setelah itu dipanaskan menggunakan hot plate untuk menguapkan kandungan air yang masih tersisa sehingga akan berbentuk pasta. Pasta tersebut dikeringkan di dalam oven pada temperature 100 °C selama 2 jam dan dikalsinasi pada temperature 500 °C di dalam furnace selama 5 jam, kemudian didinginkan. TiO_2 dan arang aktif disuspensikan dalam aquademin, selanjutnya suspensi diletakkan dalam sonikator selama 5 jam, setelah disaring kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 105 °C selama 24 jam.

Proses fotodegradasi yang terkatalisis TiO_2 dilakukan dengan sistem batch dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu tungsten dan plat pengaduk magnetik. Proses fotodegradasi dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan siprofloksasin dengan konsentrasi 50 mg/L sebanyak 25 ml, kemudian ditambah dengan larutan ion logam Cu(II) 100 mg/mL sebanyak 25 mL, dan ditambahkan fotokatalis TiO_2 50 mg sehingga diperoleh suspensi. Selanjutnya melakukan variasi perbandingan larutan sampel dan arang aktif yaitu 25:1, 30:1, dan 35:1. Erlenmeyer ditutup dengan plastik transparan kemudian disinari dengan lampu tungstein disertai pengadukan selama 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Untuk memperoleh filtrat dari suspensi tersebut dilakukan penyaringan dengan kertas whatman. Selanjutnya filtrat dianalisis dengan alat spektrofotometer UV untuk menentukan konsentrasi siprofloksasin yang tidak terdegradasi dan alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) untuk menentukan konsentrasi ion logam Cu(II) yang tidak tereduksi. Berdasarkan data absorbansi yang diperoleh, konsentrasi siprofloksasin dan ion Cu(II) sisa dihitung dengan memasukkan data absorbansi pada kurva standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh lama penyinaran dan kombinasi senyawa arang aktif terhadap efektivitas fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion Cu (II) menggunakan fotokatalis TiO₂. Proses fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion logam Cu (II) dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan siprofloksasin, larutan ion logam Cu (II), serta serbuk fotokatalis TiO₂ menggunakan sinar lampu UV disertai dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnet didalam sebuah reaktor tertutup. Lampu UV ini berfungsi sebagai sumber energi foton yang akan mengaktifasi TiO₂ sehingga reaksi fotokatalis dapat berlangsung, sedangkan pengaduk magnet digunakan untuk mencampurkan semua reaktan secara merata sehingga proses fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion logam Cu (II) berlangsung efektif.

Gambar 1. Grafik orientasi penyinaran lampu tungstein, fotokatalis TiO₂ dan keberadaan ion logam Cu (II) terhadap fotodegradasi siprofloksasin

Untuk mendukung data eksperimen, terlebih dahulu dilakukan proses orientasi fotodegradasi untuk mengetahui pengaruh sinar tampak, pengaruh fotokatalis, maupun adanya ion logam Cu(II) terhadap efektivitas degradasi siprofloksasin dengan berbagai kondisi (gambar 1). Hasil orientasi memperlihatkan bahwa penyinaran dengan dan tanpa penambahan fotokatalis TiO₂ dapat menurunkan konsentrasi siprofloksasin. Penurunan konsentrasi siprofloksasin juga terjadi pada campuran larutan siprofloksasin dan fotokatalis TiO₂ yang direaksikan di tempat gelap (tanpa penyinaran). Penurunan konsentrasi siprofloksasin yang disinari tanpa adanya fotokatalis TiO₂ terjadi karena adanya reaksi antara siprofloksasin dengan radikal •OH yang

dihasilkan dari peruraian molekul H₂O setelah menyerap sinar lampu UV atau energi foton (hv). Reaksi penyerapan cahaya oleh H₂O selain menghasilkan elektron juga menghasilkan radikal •OH dan H⁺ yang disebut reaksi fotolisis (Burrows, dkk, 1998). Reaksi fotolisis molekul air dapat dituliskan sebagai berikut:

Adanya penurunan konsentrasi siprofloksasin yang cukup besar pada penambahan fotokatalis TiO₂ dengan penyinaran dapat terjadi karena saat TiO₂ terpapar sinar lampu UV maka akan memproduksi elektron dan radikal •OH dalam jumlah yang cukup besar yang dapat mendukung proses fotodegradasi siprofloksasin menjadi lebih efektif (Hoffmann dkk., 1995). Keberadaan ion logam Cu(II) juga dimungkinkan dapat memberikan pengaruh terhadap peningkatan fotodegradasi yang dikatalisis TiO₂-arang aktif karena merupakan senyawa anorganik yang bisa mengalami proses fotoreduksi. Ion logam Cu(II) akan berikatan dengan elektron (mengalami reduksi) pada permukaan TiO₂ sehingga dapat mencegah terjadinya penggabungan kembali antara elektron dengan radikal •OH.

Gambar 2. Kurva kalibrasi standart siprofloksasin

Penentuan sisa siprofloksasin yang tidak terdegradasi dilakukan dengan metode Spektrofotometri UV karena mempunyai gugus kromofor dan aoksokrom pada panjang gelombang maksimal agar memberikan serapan yang maksimal. Dari hasil scanning didapatkan bahwa serapan siprofloksasin yang maksimal pada panjang gelombang 272,90 nm (Moffat dkk., 2005). Konsentrasi sampel siprofloksasin yang diukur dan ditetapkan dengan mengintrapolasikan hasil absorbansi sampel pada kurva kalibrasi standart siprofloksasin

(gambar 2). Hasil fotodegradasi dinyatakan dalam persen (%) siprofloksasin terdegradasi yang dihitung berdasarkan selisih massa siprofloksasin mula-mula dengan siprofloksasin sisa. Hasil fotoreduksi dinyatakan dalam persen (%) Cu(II) tereduksi yang dihitung berdasarkan selisih massa Cu(II) mula-mula dengan Cu(II) sisa yang diukur menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA).

Gambar 3. Pengaruh lama penyinaran katalis TiO₂ terhadap fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion logam Cu(II)

Pada gambar 3 terlihat bahwa semakin lama waktu penyinaran disertai dengan meningkatnya proses fotodegradasi siprofloksasin. Semakin lamanya penyinaran maka sinar foton yang meradiasi TiO₂ semakin banyak, sehingga hole yang bereaksi dengan H₂O untuk membentuk radikal •OH juga semakin banyak (Darmawan, 2013). Radikal •OH yang terbentuk bereaksi dengan siprofloksasin sehingga konsentrasinya dalam larutan akan semakin menurun. Fotodegradasi oleh TiO₂ juga telah diuji untuk beberapa senyawa organik seperti zat warna methyl orange (Darmawan, 2013), remazol yellow (Poluakan, 2015) dan amoksisilin (Wildan, 2016). Seperti halnya siprofloksasin, semakin lama penyinaran maka semakin lama juga kontak antara fotokatalis TiO₂ dengan energi foton dari sinar lampu. Elektron yang tersedia di permukaan fotokatalis TiO₂ akan semakin berlimpah dan bereaksi dengan ion Cu (II). Jika banyak ion Cu (II) yang bereaksi dengan elektron maka dapat dipastikan bahwa penurunan konsentrasi ion Cu (II) dalam larutan semakin meningkat.

Penambahan arang aktif berpengaruh terhadap fotokatalis TiO₂ dalam mendegradasi siprofloksasin (gambar 4). Hal ini dapat dilihat dari hasil perbandingan massa katalis tersebut,

semakin besar rasio arang aktif terhadap TiO₂ maka persen siprofloksasin yang terdegradasi semakin menurun. Peningkatan aktivitas TiO₂ dengan penambahan arang aktif terjadi karena arang aktif berfungsi sebagai adsorben sehingga siprofloksasin dan ion logam Cu (II) akan terkonsentrasi pada arang aktif sehingga proses fotokatalisis oleh TiO₂ akan semakin efisien karena semakin banyak siprofloksasin dan ion logam Cu(II) yang berhubungan dengan TiO₂.

Gambar 4. Pengaruh variasi massa TiO₂ kombinasi arang aktif terhadap fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion logam Cu(II)

Penurunan aktivitas fotokatalis pada penambahan arang aktif lebih lanjut terjadi karena permukaan fotokatalis yang tidak merata dan pori-pori yang semakin mengecil, sehingga jumlah siprofloksasin dan ion logam yang teradsorpsi oleh fotokatalis semakin menurun yang akan menurunkan aktivitas fotokatalis (Riyani, 2008). Sejumlah kecil siprofloksasin dan ion logam Cu(II) yang berkurang kemungkinan teradsorpsi oleh material adsorben arang aktif dan sebagian besarnya terdegradasi oleh fotokatalis TiO₂ dan sinar UV (Poluakan dkk., 2015).

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan adanya pengaruh variasi lama penyinaran dan variasi massa TiO₂ dan arang aktif pada fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion logam Cu(II). Kondisi optimal lama penyinaran pada proses fotodegradasi siprofloksasin dan fotoreduksi ion logam Cu(II) adalah 100 menit dan dengan variasi TiO₂ kombinasi Arang Aktif adalah 35 : 1, pada kondisi tersebut siprofloksasin yang terdegradasi 82,18 % dan ion logam Cu(II) yang tereduksi 89,83 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Kemenristek Dikti untuk pendanaan Penelitian Dosen Pemula (PDP) tahun pelaksanaan 2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Andayani, W. dan Agustin, S. (2006). Karakterisasi Katalis TiO_2 dan TiO_2 /Karbon aktif yang diimobilisasi pada pelat titanium dan uji aktifitasnya sebagai fotokatalis, *Jurnal Kimia Indonesia*. 1(2): 54-58.
- Basuki, K. T., Setiawan, B., Nurimaniwathy. (2008). Penurunan Konsentrasi Co Dan NO_2 Pada Emisi Gas Buang Menggunakan Arang Tempurung Kelapa Yang Disisipi TiO_2 . *Seminar Nasional IV SDM Teknologi Nuklir*, Yogyakarta.
- Behpour, M., Ghoreishi, S. M., dan Razavi, F. S. (2010). Photocatalytic Activity of TiO_2 / Ag Nanoparticle on Degradation of Water Pollutions. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 5. (2) : 467-475.
- Bila, D. dan Denzotti, M. (2003). Pharmaceutical Drugs In The Environment. *Quimica Nova*. 26 : 523-530.
- Burrows, H. D., Ernestova, L. S., Kemp, T. J., Skurlatov, Y., I., Purmal, A. P., & Yermakov, A. N. 1998. Kinetics and mechanism of photodegradation of chlorophenol. *J. Sci. & Techn. Lett*. 23, 4285-4299.
- Darmawan, P. R., Wardani, S., Purwonugroho, D. (2013). Pengaruh Penambahan NO_3^- Terhadap Degradasi Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -Bentonit. *Kimia Student Journal*. 1. (1): 140-146
- Fardiaz, S. (1992). *Polusi air & udara*. Penerbit Kanisius. Yogyakarta.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., dan Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev*. 95 : 69-96.
- Moffat, A.C. (2005). *Clarke's Analysis Of Drug And Poisons Thirth edition*. London: Pharmaceutical Press, Electronic version.
- Perdana, D. N., Wardhani, S., Khunur, M. (2014). Pengaruh Penambahan Hidrogen Peroksida (H_2O_2) Terhadap Degradasi Methylene Blue Dengan Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit. *Kimia Student Journal*. 2 : 576-582.
- Poluakan, M., Wuntu, A., Sangi, M. S. (2015). Aktivitas Fotokatalitik TiO_2 -Karbon Aktif dan TiO_2 -Zeolit pada Fotodegradasi Zat Warna Remazol Yellow. *Jurnal Mipa Unsrat Online*. 4 (2): 137-140.
- Riyani, K., Setyaningtyas, T., Andreas., R. (2008). Pengolahan Limbah Logam Berat Industri Tekstil Menggunakan Fotokatalis TiO_2 /Arang Aktif. *Molekul*. 3.(1) : 40 - 47
- Septiani, U., Gustiana, M., Safni. (2015). Pembuatan Dan Karakterisasi Katalis TiO_2 /Karbon Aktif Dengan Metode Solid State. *J. Ris. Kim*. 9. (1) : 34-38.
- Wildan, A., Mutiara, E.V. (2016). Pengolahan Limbah Organik Dan Anorganik Menggunakan Fotokatalis TiO_2 Dopan-N. *Inovasi Teknik Kimia*, 1(1) : 09-16.