

Adsorpsi Metilen Biru Pada Hidroksiapatit Dari Tulang Ikan Kakap Merah

Audy D. Wuntu^{1*}, Harry S. J. Koleangan¹⁾, Norrytha L. Wuntu²⁾

¹⁾ Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi, Manado

²⁾ Program Studi Ilmu Peternakan, Fakultas Peternakan Universitas Sam Ratulangi, Manado

*Corresponding author: wuntutudenny@unsrat.ac.id

(Article History: Received 17-10-2019; Accepted 26-12-2019; Published 05-01-2020)

ABSTRAK

Penelitian yang bertujuan untuk mempelajari adsorpsi metilen biru pada hidroksiapatit yang diperoleh dari tulang ikan kakap merah (*Lutjanus* sp.) telah dilakukan. Tulang dikalsinasi dalam tanur pada 600, 800, dan 1000 °C, digerus, dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Material tersebut selanjutnya digunakan dalam eksperimen adsorpsi dan data yang diperoleh dianalisis menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir, Freundlich, dan Dubinin-Raduskevich. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi, semakin rendah kapasitas adsorben untuk mengadsorpsi metilen biru. Energi adsorpsi yang dihitung berada dalam kisaran 0,84-1,14 kJ mol⁻¹ yang mengindikasikan bahwa metilen biru teradsorpsi secara fisik pada adsorben dan adsorpsi cenderung mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich.

Kata kunci: adsorpsi, hidroksiapatit, kakap merah, metilen biru

Adsorption of Methylene Blue on Hydroxyapatite from Red Snapper Fish Bones

ABSTRACT

A research aimed to study the adsorption of methylene blue on hydroxyapatite obtained from red snapper fish bones (*Lutjanus* sp.) was performed. The bones were calcined in a furnace at 600, 800, and 1000 °C and ground to pass a 100 mesh sieve. The materials were used in the adsorption experiment and the data obtained were analyzed using Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Raduskevich adsorption isotherm models. The results showed that the higher the calcination temperature, the lower the capacity of the adsorbent to adsorb methylene blue. Calculated adsorption energy which was in a range of 0.84-1.14 kJ mol⁻¹ indicated that the dye was adsorbed physically on the adsorbent and the adsorption could be well described by Freundlich adsorption isotherm model.

Keywords: adsorption, hydroxyapatite, red snapper, methylene blue

PENDAHULUAN

Metilen biru (MB) disintesis pada tahun 1876 dan sejak itu telah dimanfaatkan sebagai sumber pembuatan bahan obat untuk berbagai penyakit, mulai dari demensia, antimalaria, hingga kemoterapi kanker (Wainwright dan Crossley, 2002). Terlepas dari pemanfaatannya sebagai sumber obat, senyawa ini juga dipakai sebagai pewarna tekstil sehingga banyak diaplikasikan dalam industri tekstil. Peningkatan penggunaan MB dalam industri tekstil juga telah menyebabkan masalah pencemaran lingkungan, terutama lingkungan

perairan, akibat pembuangan limbah mengandung MB. Telah diketahui bahwa pada tingkatan tertentu, MB dapat bersifat toksik terhadap jaringan saraf, kulit, dan sistem reproduksi makhluk hidup (Wei *et al.*, 2015).

Banyak cara telah diterapkan untuk menurunkan kadar MB dalam perairan, di antaranya adalah adsorpsi. Dengan metode ini, polutan pewarna sintetik dikeluarkan dari perairan dengan cara diadsorpsi pada permukaan suatu adsorben. Ada banyak adsorben yang telah dikembangkan untuk tujuan tersebut, diantaranya adalah

hidroksiapatit (HAp). HAp adalah mineral fosfat yang dapat disintesis di laboratorium (Allam *et al.*, 2016; Mobasherpour *et al.*, 2012), tetapi juga secara alami disintesis dalam tubuh mahluk hidup dan terdeposisi pada bagian tertentu seperti tulang dan gigi. Di bidang kesehatan, HAp dimanfaatkan sebagai bahan sediaan medis dalam transplantasi tulang (Venkatesan *et al.*, 2011; Piccirillo *et al.*, 2015; Yamamura *et al.*, 2018) dan dalam bidang lingkungan telah diterapkan sebagai adsorben logam berat dan pewarna sintetis (Dabiri *et al.*, 2018; Peng *et al.*, 2017).

Deposisi HAp pada tulang mahluk hidup memungkinkan HAp dengan mudah diekstrak. Hamada *et al.* (1995) telah mengekstrak HAp melalui kalsinasi tulang beberapa jenis ikan pada suhu 600 °C. Ditemukan bahwa pada suhu ini dapat diperoleh HAp dari tulang semua jenis ikan dan pada beberapa ikan tertentu dapat ditemukan adanya β -tri kalsium fosfat (β -TCP). Penelitian lain oleh Ozawa dan Suzuki (2002) menemukan bahwa β -TCP hanya ditemukan pada tulang ikan *sea bream* Jepang yang terkalsinasi 1300 °C. Kalsinasi pada suhu antara 800-1200 °C menghasilkan HAp dengan kristalinitas tinggi dibandingkan dengan tulang tidak terkalsinasi.

Dalam penelitian ini, telah diekstrak HAp dari sumber bahan alam tulang ikan kakap merah (*Lutjanus* sp.) yang banyak diperdagangkan dan dikonsumsi di Sulawesi Utara dan menyisakan tulang ikan yang sebagian besar tidak termanfaatkan. HAp diekstrak dengan metode kalsinasi tulang ikan pada beberapa suhu berbeda dan ditujukan untuk diaplikasikan sebagai adsorben MB guna menurunkan konsentrasi MB dalam larutan dengan pelarut air.

METODE PENELITIAN

Ikan kakap merah diperoleh dari pelabuhan perikanan Bitung, Sulawesi Utara, dan dibersihkan sebelum dipisahkan tulang dari dagingnya. Tulang ikan selanjutnya direbus selama kurang lebih 30 menit dan dibersihkan lebih lanjut untuk mengeluarkan sisa daging yang tertinggal. Tulang ikan yang telah dibersihkan selanjutnya di keringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam dan kemudian dikalsinasi pada suhu 600, 800, dan 1000 °C. HAp yang diperoleh kemudian

digerus halus dan diayak dengan ayakan 100 mesh untuk selanjutnya digunakan dalam eksperimen adsorpsi.

Pada eksperimen adsorpsi, 50 mg HAp dicampur dengan 15 mL suatu seri larutan MB dengan konsentrasi awal 2 sampai 10 ppm. Campuran kemudian diaduk selama 3 jam dan setelah itu disentrifus pada 3500 rpm selama 30 menit. Konsentrasi MB yang tersisa dalam larutan selanjutnya ditentukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu UV-1800) pada panjang gelombang 664 nm. Data yang diperoleh selanjutnya dianalisis menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir, Dubinin-Raduskevich (D-R), dan Freundlich yang telah dideskripsikan dalam berbagai publikasi (Shaibu *et al.*, 2014; Santhosh *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Yuan *et al.*, 2019).

Persamaan isoterm Langmuir dipakai untuk mendeskripsikan adsorpsi pada permukaan homogen dan dapat dinyatakan dengan persamaan linear (Yuan *et al.*, 2019):

$$c_e/q_e = 1/(k_L q_m) + (c_e/q_m) \quad (1)$$

di mana c_e adalah konsentrasi pada saat kesetimbangan (mg L^{-1} atau ppm), q_e adalah jumlah MB teradsorpsi saat kesetimbangan (mg g^{-1}), q_m adalah kapasitas adsorpsi (mg g^{-1}), dan k_L adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi (L mg^{-1}).

Persamaan isoterm Freundlich mendeskripsikan adsorpsi pada permukaan heterogen dan dapat dinyatakan dalam bentuk linear (Yuan *et al.*, 2019):

$$\log q_e = (1/n)(\log c_e) + \log K_F \quad (2)$$

dengan n adalah faktor heterogenitas dan K_F adalah konstanta Freundlich yang menunjukkan kapasitas adsorpsi.

Model isoterm adsorpsi Dubinin-Raduskevich dapat dinyatakan dengan persamaan linear (Yuan *et al.*, 2019):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

dengan β adalah konstanta D-R dan adalah ε potensial Polanyi yang dinyatakan dalam bentuk persamaan linear:

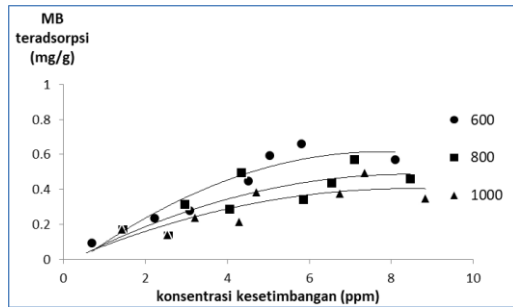
$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/c_e)) \quad (4)$$

di mana R adalah konstanta gas ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) dan T adalah suhu mutlak (K). Konstanta β berkaitan dengan energi bebas rata-rata (E) yang dapat dinyatakan dengan:

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (5)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Jumlah MB teradsorpsi pada tulang ikan kakap merah terkalsinasi 600, 800, dan 1000 °C diperlihatkan dalam Gambar 1.

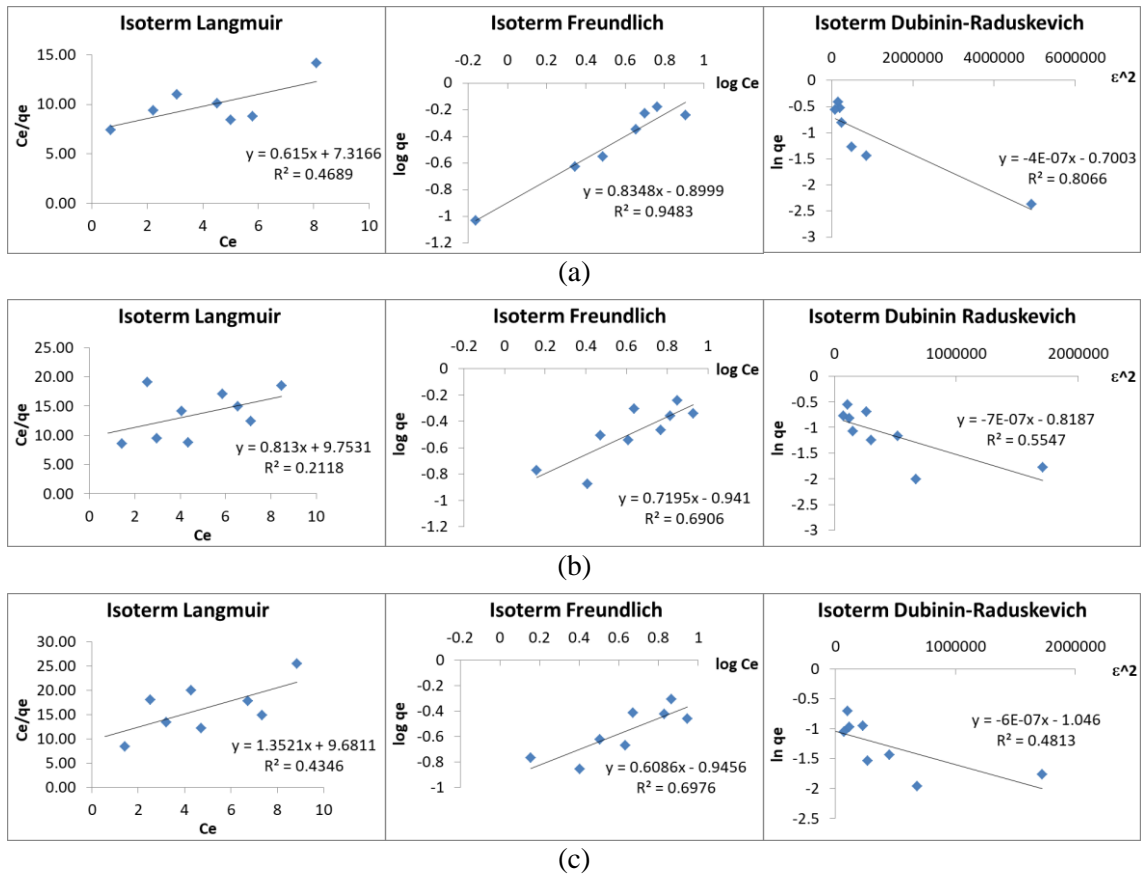


Gambar 1. MB teradsorpsi pada tulang ikan kakap merah terkalsinasi 600, 800, dan 1000 °C dengan garis regresi mengikuti persamaan kuadrat.

Gambar 1 menunjukkan bahwa tulang ikan kakap merah terkalsinasi 600 °C memiliki kemampuan adsorpsi yang paling besar, sedangkan tulang ikan yang terkalsinasi 1000 °C memiliki kemampuan adsorpsi paling kecil. Kemampuan adsorpsi akan ditentukan diantaranya oleh gugus-gugus aktif pada permukaan material adsorben. Pada bagian tulang mahluk hidup, seperti tulang ikan dan juga tulang hewan pada umumnya, terdapat bahan organik kolagen yang umumnya menyusun sekitar 30% berat tulang. Kolagen adalah protein utama yang ditemukan dalam tulang ikan dan dapat juga ditemukan bersama-sama dengan gelatin yang merupakan produk degradasi kolagen (Piccirillo, *et al.*, 2013). Pada pemanasan hingga 600 °C, bahan organik telah hilang sehingga yang tersisa adalah material anorganik yang didominasi oleh HAp yang umumnya menyusun 60-70% berat tulang (Piccirillo *et al.*, 2013). Pada suhu ini, HAp sebagian besar masih dalam bentuk amorf dan belum terkristalisasi dengan baik. Pada keadaan ini, susunan atom-atom belum teratur baik, ukuran partikel lebih kecil, luas permukaan partikel lebih besar, sehingga permukaan material memiliki lebih banyak situs adsorpsi (Wei *et al.*, 2015).

Pemanasan tulang pada suhu lebih tinggi hingga mencapai 1000 °C dapat menghasilkan material dengan komponen HAp yang memiliki kristalinitas lebih tinggi dan memiliki karakteristik yang akan berbeda dengan yang dihasilkan pada suhu 600 °C. Berdasarkan data-data yang sebagian besar berasal dari spektroskopi difraksi sinar X (XRD, X-Ray Diffraction), Posner *et al.* (1958) menganggap bahwa HAp mengikuti sistem kristal heksagonal sedangkan Elliot (1971) menekankan bahwa kristal HAp lebih tepat dimasukkan dalam sistem kristal monoklin. Hingga saat inipun sistem kristal HAp masih terbuka untuk diperdebatkan (Pastero *et al.*, 2017). Pada kondisi kristalinitas tinggi seperti ini dapat dihasilkan material dengan ukuran partikel lebih besar dan luas permukaan lebih kecil sehingga pada gilirannya menurunkan kemampuan adsorpsinya. Ini teramati pada Gambar 1 yang memperlihatkan kecenderungan penurunan kemampuan adsorpsi dengan naiknya suhu kalsinasi pada tulang ikan kakap merah.

Untuk adsorpsi MB pada HAp dari tulang ikan kakap merah terkalsinasi pada berbagai suhu, model-model isoterm adsorpsi Langmuir, Freundlich, dan D-R ditunjukkan pada Gambar 2 dengan nilai-nilai konstanta isoterm ditunjukkan pada Tabel 1. Nilai koefisien determinasi (R^2) pada regresi linear untuk setiap model isoterm adsorpsi memberi indikasi bahwa adsorpsi berlangsung mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich. Penelitian oleh Wei *et al.* (2015) yang menggunakan HAp sintetik dengan kristalinitas rendah juga memperlihatkan bahwa MB teradsorpsi pada HAp mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich. Model isoterm ini berkaitan dengan sifat adsorpsi pada permukaan adsorben yang heterogen dengan asumsi bahwa adsorpsi terjadi pada situs-situs adsorpsi yang tersedia dengan energi adsorpsi yang berbeda-beda.



Gambar 2. Model isoterm adsorpsi Langmuir, Freundlich, dan Dubinin-Raduskevich untuk adsorpsi MB pada HAp dari tulang ikan kakap merah terkalsinasi pada (a) 600 °C, (b) 800 °C, dan (c) 1000 °C.

Tabel 1. Parameter isoterm untuk adsorpsi MB pada tulang ikan terkalsinasi.

Model isoterm adsorpsi	Parameter	Suhu kalsinasi		
		600	800	1000
Langmuir	q_m ($mg\ g^{-1}$)	1,6261	1,2301	0,7396
	K_L ($L\ mg^{-1}$)	0,084	0,08335	0,1397
	R^2	0,4689	0,2118	0,4346
Freundlich	K_F ($mg\ g^{-1}$)	0,1259	0,1146	0,1133
	n	1,1978	1,3898	1,6432
	R^2	0,9483	0,6906	0,6976
D-R	q_m ($mg\ g^{-1}$)	0,4964	0,441	0,3513
	β ($mol^2\ J^{-2}$)	$3,588 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$
	E ($kJ\ mol^{-1}$)	1,1805	0,8398	0,9477
	R^2	0,8066	0,5547	0,4813

Parameter kapasitas adsorpsi pada Tabel 1 menunjukkan kecenderungan penurunan kapasitas adsorpsi yang konsisten dengan dengan naiknya suhu kalsinasi tulang ikan dari 600 ke 1000 °C. Berkurangnya situs adsorpsi akibat semakin tingginya kristalinitas pada suhu tinggi dapat menjadi penyebab penurunan tersebut. Nilai n pada

model isoterm adsorpsi Freundlich dapat dianggap sebagai indikasi seberapa baik proses adsorpsi berlangsung di mana nilai $1/n$ yang ada pada kisaran 0,1 - 1 menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung dengan mudah (Wei *et al.*, 2015) dan nilai n yang lebih kecil dari 0,5 menunjukkan bahwa proses adsorpsi lebih sulit berlangsung (Jia *et*

al., 2018). Nilai $1/n$ sebesar 0,6086 - 0,8348 dalam penelitian ini menunjukkan bahwa adsorpsi dapat berlangsung dengan mudah. Nilai kapasitas adsorpsi pada model isoterm D-R teramati lebih rendah dari yang dihitung menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir. Ini disebabkan oleh perbedaan asumsi pada kedua model di mana pada model Langmuir, adsorpsi maksimum terjadi pada lapisan tunggal pada permukaan adsorben, sedangkan model D-R menetapkan bahwa adsorpsi maksimum terjadi ketika adsorbat mengisi ruang mikropori pada adsorben. Parameter energi yang dihitung pada model D-R dapat digunakan untuk mengestimasi jenis adsorpsi yang terjadi. Secara umum, nilai energi di bawah 8 kJ mol^{-1} , seperti yang ditemui dalam penelitian ini, mengindikasikan proses adsorpsi MB pada HAp dari hasil kalsinasi tulang ikan kakap merah berlangsung secara fisik dan dapat didesorpsi dengan mudah.

KESIMPULAN

Kajian adsorpsi MB pada HAp yang diperoleh dari kalsinasi tulang ikan kakap merah pada suhu 600, 800, dan 1000 °C menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi berbanding terbalik dengan suhu kalsinasi. Semakin tinggi suhu kalsinasi, semakin rendah nilai kapasitas adsorpsinya. Energi adsorpsi MB pada adsorben HAp tersebut memperlihatkan nilai yang rendah dan menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung secara fisik. Secara umum, proses adsorpsi ini lebih cenderung mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich yang mengindikasikan bahwa situs adsorpsi pada permukaan HAp cukup beragam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti menyampaikan terima kasih atas bantuan dana penelitian melalui DIPA Unsrat tahun 2019 dengan skema penelitian Riset Dasar Terapan Pemula Unsrat (RDTPU) dan nomor kontrak 593/UN12.13/LT/2019.

DAFTAR PUSTAKA

Allam, K., A. El Bouari, B. Belhorma & L. Bih. 2016. Removal of Methylene Blue from Water Using Hydroxyapatite Submitted to Microwave Irradiation. *J. Water Resour. Prot.*, **8**:358-371.

- Dabiri, S.M.H., A. A. Rezaie, M. Moghimi & H. Rezaie. 2018. Extraction of Hydroxyapatite from Fish Bones and Its Application in Nickel Adsorption. *BioNanoScience*. doi.org/10.1007/s12668-018-0547-y.
- Elliot J.C. 1971. Monoclinic Space Group of Hydroxyapatite. *Nat. Phys. Sci.*, 230.
- Jia, P., H. Tan, K. Liu & W. Gao. 2018. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Bone Char. *Appl. Sci.*, **8**:1903.
- Li, J., T. Zhang, L. Cheng, M. Guo, S. Wang, R. Ran & Y. Ma. 2016. An investigation on windmill palm leaf sheath fiber powder-based activated carbon for dye adsorption. *Wood and Fiber Science*, **48**(3):143-155.
- Mobasherpour, I., E. Salahi & M. Pazouki. 2012. Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab J. Chem.*, **5**:439-446.
- Pastero, L., M. Bruno & D. Aquillano. 2017. About the Genetic Mechanisms of Apatites: A Survey on the Methodological Approaches. *Minerals*, **139**(7): 1-21.
- Peng, Q., F. Yu, B. Huang & Y. Huang. 2017. Carbon-Containing Bone Hydroxyapatite Obtained from Tuna Fish Bone with High Adsorption Performance for Congo Red. *RSC Adv.*, **7**:26968-26973.
- Piccirillo, C., M.M. Pintado & P.M.L. Castro. 2013. Hydroxyapatite and Calcium Phosphates from Marine Sources: Extraction and Characterization. dalam Kim (Ed.). *Marine Biomaterials, Characterization, Isolation, and Applications*. CRC Press. Taylor Francis. Florida
- Piccirillo, C., R.C. Pular, E. Costa, A. Santos-Silva, M.M.E. Pintado & P.M. L. Castro. 2015. Hydroxyapatite-based Materials of Marine Origin: A Bioactivity and Sintering Study. *Mater. Sci. Eng. C* **51**:309-315.
- Posner, A. S., A. Perloff & A.F. Diorio. 1958. Refinement of the Hydroxyapatite Structure. *Acta Cryst.*, **11**:308-309.

- Santhosh, C., P. Kollu, S. Doshi, M. Sharma, D. Bahadur, M. Vanchinathan, P. Saravanan, B-S. Kim & A. N. Grace. 2014. Adsorption, photo-degradation and antibacterial study of Graphene-Fe₃O₄ nanocomposite for multipurpose water purification application. *RSC Adv.*, **4**:28300-28308.
- Shaibu, S. E., F. A. Adekola, H. I. Adegoke & O.S. Ayanda. 2014. A Comparative Study of the Adsorption of Methylene Blue onto Synthesized Nanoscale Zero-Valent Iron-Bamboo and Manganese-Bamboo Composites. *Materials*, **7**:4493-4507.
- Venkatesan, J., Z.J. Qian, B. Ryu, N.V. Thomas & S-K. Kim. 2011. A Comparative Study of Thermal Calcination and an Alkaline Hydrolysis Method in the Isolation of Hydroxyapatite from *Thunnus obesus* Bone. *Biomed. Mater.*, **6**:1-12.
- Wainwright, M., K. Crossley. 2002. Methylene Blue-A Therapeutic Dye for All Seasons. *J. Chemother.*, **14**:431-443.
- Wei, W., L. Yang, W.H. Zhong, S.Y. Li, J. Cui & Z.G. Wei. 2015. Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Poorly Crystalline Hydroxyapatite Nanoparticles. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **19**:1343-1363.
- Yamamura, H., V.H.P. da Silva, P.L.M. Ruiz, V. Ussui, D.R.R. Lazar, A.C.M. Renno & D.A. Ribeiro. 2018. Physico-Chemical Characterization and Biocompatibility of Hydroxyapatite Derived from Fish Waste. *J. Mech. Behavior Biomed. Mater.*, **80**:137-142.
- Yuan, N., H. Cai, T. Liu, Q. Huang & X. Zhang. 2019. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using coal fly ash-derived mesoporous silica material. *Adsorption Science & Technology*, **37**(3-4): 333-348.