

## Efek Suhu Kalsinasi Tulang Ikan Cakalang (*Katsuwonus pelamis L.*) Pada Aktivitas Fotokatalitik Komposit Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Hidroksiapatit

### Effect of Calcination Temperature of Skipjack Fish Bones (*Katsuwonus pelamis L.*) on the Photocatalytic Activity of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Hydroxyapatite Composites

Aprilia Kambey<sup>1</sup>, Audy Denny Wuntu<sup>1\*</sup>, Edi Suryanto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi Manado

\*Email korespondensi: wuntudenny@unsrat.ac.id

#### ABSTRACT

Hydroxyapatite could be treated with silver nitrate to produce silver phosphate (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), which is a semiconductor material having ability to degrade synthetic dyes. This research aimed to determine the effect of skipjack tuna fish bone calcination temperature on the characteristics of Ag-modified fish bone products and their ability to degrade the synthetic dye rhodamine B (RB). Skipjack tuna bones were taken from a smoked skipjack fish market in Tanawangko, North Sulawesi. The research was initiated by synthesizing a composite with the main component hydroxyapatite from skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis L.*) bones, which produced Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> which was then used to degrade the synthetic dye RB in aqueous solution. The hydroxyapatite and composite were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques. These characterizations confirmed the formation of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp composite. Analysis of RB photodegradation activity using the composites showed that the best results of 76% RB degradation were obtained using 100 mg composite made from calcination temperature of 600 °C under 2 x 100 Watts incandescent lamp for 120 minutes.

Keywords: Fishbones; Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Hydroxyapatite; Photodegradation, Rhodamine B

#### ABSTRAK

Hidroksiapatit dapat diperlakukan dengan perak nitrat (AgNO<sub>3</sub>) untuk menghasilkan perak fosfat (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) yang merupakan material semikonduktor dengan kemampuan mendegradasi pewarna sintetik. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh suhu kalsinasi tulang ikan cakalang pada karakter produk tulang ikan termodifikasi Ag dan kemampuannya mendegradasi pewarna sintetik rodamin B (RB). Tulang ikan cakalang diambil dari pasar ikan cakalang asap di Tanawangko, Sulawesi Utara. Penelitian ini dimulai dengan mensintesis komposit dengan komponen utama hidroksiapatit dari tulang ikan cakalang (*Katsuwonus pelamis L.*) yang menghasilkan Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan kemudian digunakan untuk mendegradasi pewarna sintetik RB dalam larutan dengan pelarut air. Hidroksiapatit dan komposit yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan teknik-teknik *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*, dan *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp. Analisis aktivitas fotodegradasi RB menggunakan komposit tersebut menunjukkan bahwa kemampuan fotodegradasi terbaik adalah menggunakan 100 mg komposit dari tulang yang dikalsinasi pada suhu 600 °C di bawah radiasi sumber sinar tampak 2 x 100 watt selama 120 menit yang mampu mendegradasi 76% RB.

Kata Kunci: Tulang Ikan; Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Hidroksiapatit; Fotodegradasi; Rodamin B.

#### PENDAHULUAN

Industri perikanan menghasilkan limbah yang tidak diolah dengan baik, yang berdampak buruk pada lingkungan. Padahal limbah tersebut dapat diubah menjadi berbagai produk yang bernilai. Seringkali, masyarakat atau industri perikanan tidak memanfaatkan limbah ikan yang diolah seperti kepala, tulang,

sisik, dan kulit (Daeng 2019). Sulawesi Utara adalah salah satu tempat yang memiliki sumber daya kelautan yang luar biasa dengan berbagai jenis ikan. Dari berbagai jenis ikan yang ada salah satunya adalah ikan cakalang. Ikan cakalang sering diolah menjadi berbagai jenis makanan, dan yang sering diolah adalah daging dan jeroannya, sedangkan tulangnya menjadi limbah (Kakame dkk., 2018). Karena unsur utama tulang ikan adalah kalsium, fosfor, dan karbonat, tulang ikan memiliki tingkat mineral yang cukup tinggi dibandingkan dengan bagian tubuh lainnya (Trilaksana dkk., 2006).

Tulang ikan mengandung sekitar 30% protein kolagen dan 60-70% mineral yang sebagian besar adalah mineral bioapatit, termasuk hidroksiapatit (HAp) dan apatit yang mengandung karbon atau dahlite (Riyanto dkk., 2013). Mineral utama HAp,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , dalam tulang ikan merupakan unsur anorganik alami yang berasal dari tulang yang dapat dimanfaatkan untuk regenerasi tulang serta untuk memperbaiki, mengisi, memperluas dan merekonstruksi jaringan tulang karena HAp memiliki sifat biokompatibilitas yang sempurna apabila diimplankan pada tulang. Selain itu, HAp juga dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengatasi pencemaran lingkungan terhadap logam berat (Aisyah, dkk., 2012). Selain itu, HAp juga dapat dijadikan suatu adsorben pewarna sintetik yang dapat membantu untuk mengatasi pencemaran lingkungan oleh pencemaran pewarna sintetik, terutama dari industri tekstil.

Metode lain yang dapat diterapkan untuk menangani limbah pewarna sintetik adalah metode fotodegradasi dengan menggunakan semikonduktor fotokatalis dengan bantuan cahaya. Melalui fotodegradasi, pewarna sintetik dapat diuraikan menjadi senyawa yang tidak berbahaya seperti  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{CO}_2$  (Kakame dkk., 2018). Beberapa semikonduktor yang dikenal dapat digunakan sebagai fotokatalis adalah  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  dan  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Picirillo dkk., 2014). Semikonduktor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  dapat disintesis melalui reaksi antara perak nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) dan HAp. HAp adalah mineral yang dapat disintesis di laboratorium dan juga disintesis secara alami oleh makhluk hidup sehingga dapat ditemukan dalam tulang dan gigi manusia dan hewan. HAp dapat diperoleh melalui kalsinasi atau pemanasan tulang pada suhu tinggi untuk menghilangkan bahan organik. Semakin tinggi suhu kalsinasi, kristalisasi HAp semakin baik (Pangajow dkk., 2019) dan kemungkinan dapat mempengaruhi pembentukan  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  jika direaksikan dengan  $\text{AgNO}_3$ . Pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh suhu kalsinasi tulang ikan cakalang pada pembentukan HAp dan komposit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -HAp serta pada kemampuan komposit untuk mendegradasi pewarna sintetik RB.

## BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan yaitu limbah tulang ikan cakalang (*Katsuwonus pelamis* L) yang diperoleh dari pasar ikan cakalang fufu, Tanawangko Sulawesi Utara. Bahan kimia yang digunakan meliputi aquades,  $\text{AgNO}_3$  (Merck) dan rodamin B (Merck). Peralatan utama yang digunakan adalah Spektrofotometer UV-Vis, *Fourier-Transform Infra Red* (FTIR) spectrophotometer, *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilengkapi dengan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) Spectroscope, dan X-Ray Diffractometer (XRD).

### Preparasi Sampel dan Kalsinasi

Tulang ikan mula-mula dicuci bersih, direbus selama 30 menit, dan kemudian dibersihkan lebih lanjut untuk mengeluarkan sisa daging yang tertinggal. Tulang ikan yang sudah bersih kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam, digerus halus menggunakan lumpang dan alu, diayak dengan ayakan 100 mesh, dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu  $600$ ,  $800$ , dan  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam.

### Sintesis dan Karakterisasi

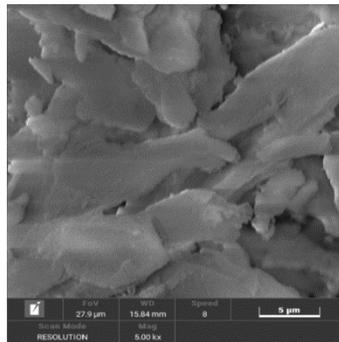
Sintesis dan karakterisasi dikerjakan mengikuti prosedur yang dikemukakan oleh Sari dkk. (2023) dengan sedikit perubahan. HAp yang diperoleh dari kalsinasi tulang pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ditimbang sebanyak 1 g kemudian dicampurkan dengan larutan  $\text{AgNO}_3$ . Campuran tulang ikan dan  $\text{AgNO}_3$  diaduk selama 8 jam menggunakan pengaduk magnet sebelum kemudian disaring. Setelah itu, campuran dimasukkan ke dalam oven selama 2 jam pada suhu  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Material ini selanjutnya disebut komposit 600. Prosedur yang sama dikerjakan untuk HAp yang diperoleh melalui kalsinasi pada suhu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (selanjutnya disebut komposit



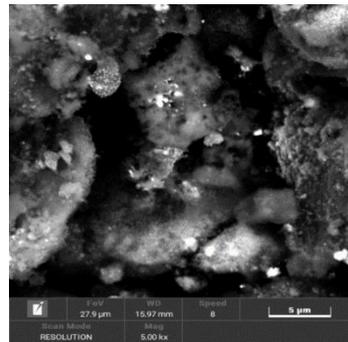
Puncak serapan untuk komposit 800 dan komposit 1000 teramati pada  $1081,79\text{ cm}^{-1}$  dan  $1018,77\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ion vibrasi ulur  $\text{PO}_4^{3-}$ . Kemungkinan adanya ion klorida ditunjukkan dengan adanya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang untuk komposit 800 yaitu pada  $630,65\text{ cm}^{-1}$  dan komposit 1000 pada  $624,50\text{ cm}^{-1}$ . Puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang  $555,33\text{ cm}^{-1}$  dan  $592,99\text{ cm}^{-1}$  untuk komposit 800 dan  $599,14\text{ cm}^{-1}$  dan  $561,48\text{ cm}^{-1}$  untuk komposit 1000 memberi indikasi vibrasi tekuk ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### Karakterisasi SEM-EDX

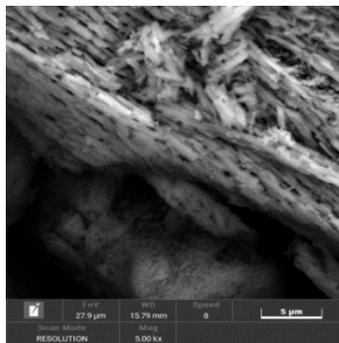
Produk hidroksiaptit dan komposit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$  dikarakterisasi dengan instrumen SEM untuk mengamati bentuk struktur topografi atau permukaan bahan, cacat struktur, bentuk dan ukuran butiran bahan. Alat ini dilengkapi dengan EDX untuk mengidentifikasi unsur-unsur yang ada pada produk. Gambar 2 menunjukkan morfologi permukaan dari HAP dan komposit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$  dengan pembesaran 5000 x.



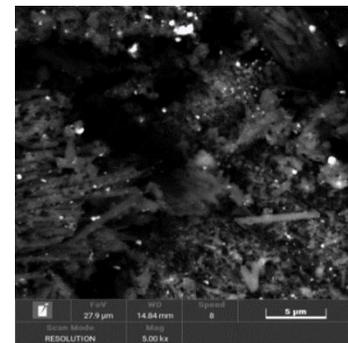
(a)



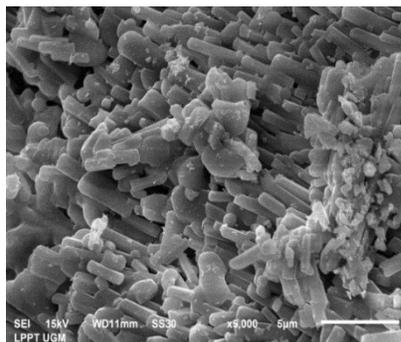
(b)



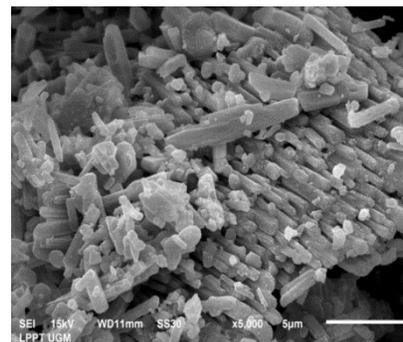
(c)



(d)



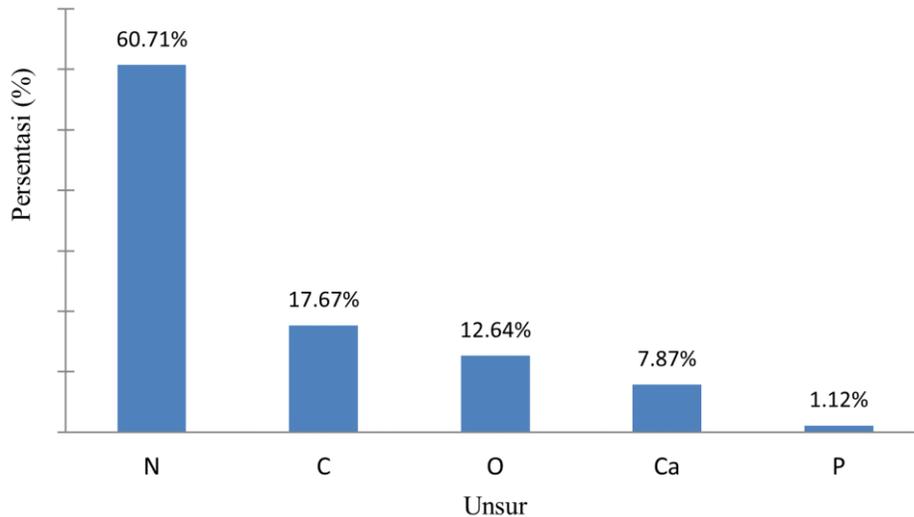
(e)



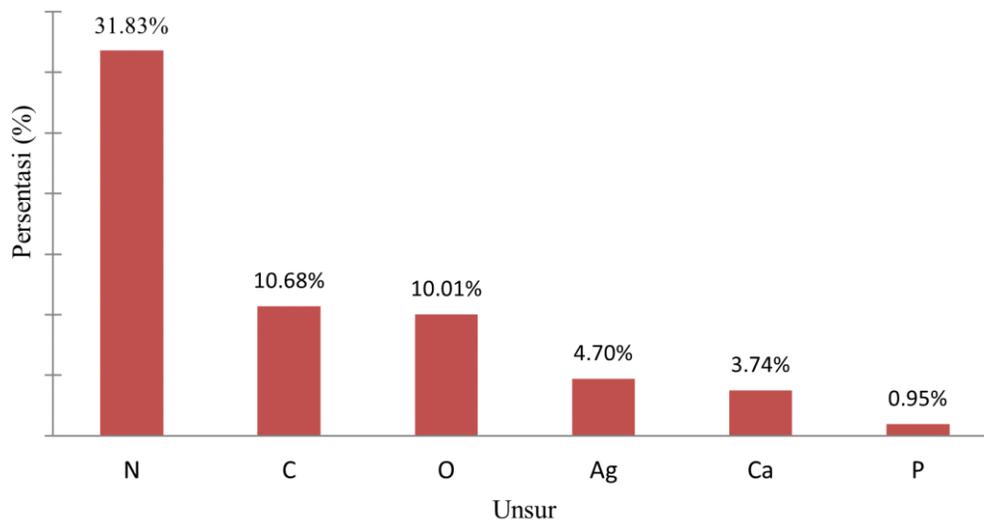
(f)

Gambar 2. (a) HAP 600°C, (b) komposit 600, (c) HAP 800°C, (d) komposit 800, (e) HAP 1000°C, dan (f) komposit 1000.

HAp 600 °C menunjukkan bentuk pecahan keramik (Gambar 2a) dan HAp 800 °C menunjukkan bentuk seperti hancuran kayu (Gambar 2c), sedangkan komposit 600 dan komposit 800 (Gambar 2b dan 2d) memperlihatkan bentuk gumpalan dengan partikel-partikel putih  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  yang tersebar pada area permukaan. HAp 1000°C menunjukkan bentuk persegi panjang (Gambar 2e), sedangkan komposit 1000 menunjukkan adanya butiran-butiran halus  $\text{AgPO}_4$  berwarna putih di atasnya (Gambar 2f). Partikel-partikel atau butiran yang terbentuk pada SEM adalah partikel dari Ag atau  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Analisis komposisi unsur kimia pada HAp 600 °C dan komposit 600 memperlihatkan kemiripan di mana unsur-unsur yang dominan adalah N, C, O, Ca, dan P (Gambar 3 dan 4). Nitrogen dan karbon kemungkinan berasal dari bahan organik yang tidak hilang dan terperangkap dalam struktur HAp ketika tulang dikalsinasi pada suhu 600 °C. Unsur Ag berasal dari perlakuan  $\text{AgNO}_3$  sedangkan O, Ca, dan P adalah penyusun utama mineral HAp dalam tulang.



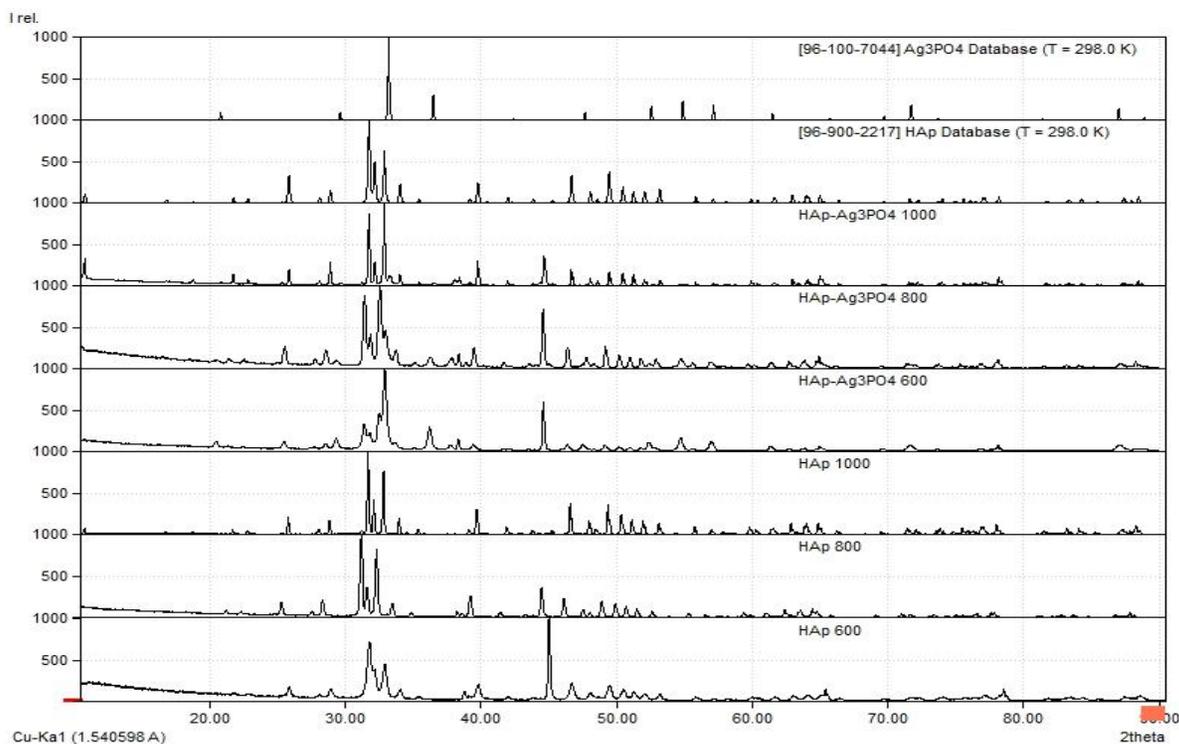
Gambar 3. Kandungan unsur (%) yang terdapat pada HAp 600 °C



Gambar 4. Kandungan unsur (%) yang terdapat pada komposit 600

## Karakterisasi XRD

Komposit yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan instrument difraktometer sinar-X (XRD) dan difraktogram yang dihasilkan dianalisis dengan perangkat lunak Match 3! (Gambar 5). Pada suhu kalsinasi yang rendah 600° C, HAp lebih amorf (ditandai dengan puncak difraksi yang lebih lebar). Makin tinggi suhu kalsinasi, makin tajam puncak difraksi (kristalinitas HAp makin tinggi). Pembentukan  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ditunjukkan dengan munculnya puncak-puncak difraksi di sekitar nilai 2-theta 33,27; 36,25; 52,47; dan 54,80°.



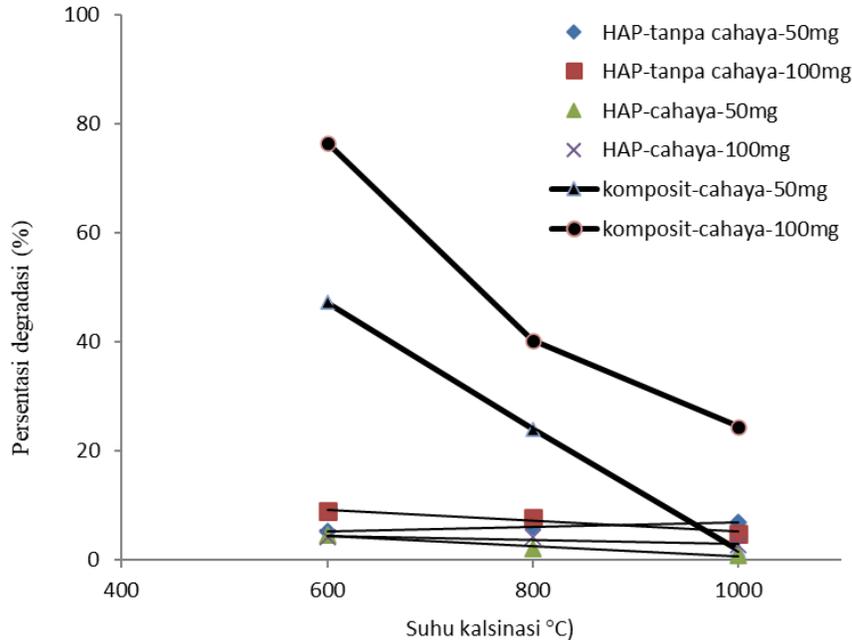
Gambar 5. Difraktogram Hasil XRD sampel dibandingkan dengan standar dalam database perangkat lunak Match 3!

## Uji Aktivitas Fotodegradasi Rodamin B

Gambar 6 memperlihatkan persentasi RB yang teradsorpsi ataupun terdegradasi oleh HAp dan komposit. Jumlah RB teradsorpsi ataupun yang mengalami fotodegradasi oleh HAp pada kondisi tanpa cahaya maupun dengan cahaya cenderung mirip dengan nilai persentasi degradasi sangat rendah tidak lebih dari 10%. Persentasi degradasi paling besar terjadi melalui penggunaan komposit 600 di bawah radiasi sinar tampak. Teramati bahwa semakin banyak jumlah komposit, maka semakin banyak RB terdegradasi.

Penggunaan komposit yang dibuat dari HAp yang diperoleh melalui kalsinasi pada suhu lebih tinggi (800 dan 1000 °C) cenderung menurunkan persentasi RB terdegradasi. Pada suhu kalsinasi rendah mineral HAp memiliki kristalinitas rendah sehingga ketika direaksikan dengan  $\text{AgNO}_3$ , Ag lebih mudah masuk dalam struktur HAp untuk kemudian bereaksi dengan fosfat membentuk  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Jadi, pada suhu kalsinasi rendah (600 °C) lebih banyak terbentuk  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  yang bersifat sebagai fotokatalis sehingga lebih banyak RB yang terdegradasi oleh komposit 600 di bawah radiasi sinar tampak. Semakin tinggi suhu kalsinasi (800 dan 1000 °C), semakin tinggi kristalinitas sehingga lebih sedikit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  yang terbentuk dan pada gilirannya menurunkan jumlah RB yang terdegradasi oleh komposit 800 dan komposit 1000.

Persentase degradasi paling tinggi, yaitu 76%, ditemukan pada penggunaan 100 mg komposit 600 dan disinari dengan 2 buah lampu pijar 100 Watt.



Gambar 6. Persentasi RB terdegradasi oleh HAp dan Komposit

## KESIMPULAN

Komposit dengan komponen utama  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$  dapat disintesis menggunakan tulang ikan cakalang yang terkalsinasi dan perak nitrat. Komposit yang terbentuk memiliki kemampuan dalam mendegradasi zat warna rodamin B di bawah sinar tampak. Semakin rendah suhu kalsinasi tulang ikan cakalang, semakin banyak terbentuk  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sehingga semakin banyak rodamin B yang dapat didegradasi. Pada kondisi penyinaran dengan lampu pijar 2 x 100 Watt selama 120 menit, persentase degradasi tertinggi sebesar 76% terjadi pada penggunaan komposit dari tulang ikan yang dikalsinasi pada 600 °C dan semakin banyak jumlah komposit yang digunakan, semakin banyak rodamin B dapat didegradasi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aisyah, D., Mamat, I., Sontang, M., Rosufila, Z., & Ahmad, N. M. 2012. Program pemanfaatan sisa tulang ikan untuk produk hidroksiapatit: Kajian di pabrik pengolahan kerupuk lekop Kuala Trengganu-Malaysia. *Jurnal Sositoteknologi*, 26(11), 129-141.
- Daeng, R. A. 2019. Pemanfaatan tepung tulang ikan cakalang (*Katsuwonus pelamis*) sebagai sumber kalsium dan fosfor untuk meningkatkan nilai gizi biskuit. *Jurnal Biosaintek*, 1(1), 22-30.
- Kakame, D. Y. N., Wuntu, A. D., & Koleangan, H. 2018. Degradasi dan adsorbs zat warna methylene blue menggunakan komposit Ag-Tulang ikan terkalsinasi. *Jurnal Chemistry Progress*, 11(2), 58-62.
- Pangajow, S. E. M., Wuntu, A. D., & Sangi, M. S. 2019. Kinetika fotodegradasi methylene blue menggunakan komposit  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{Hap}$  Tulang ikan kakap merah (*Lutjanus sp.*). *Jurnal Chemistry Progress*, 2(12), 93-95.
- Pattanayak, D. K., Divya, P., Upadhyay, S., Prasad, R. C., Rao, B. T., & Mohan, T. R. R. 2005. Synthesis and evaluation of hydroxyapatite ceramics. *Trend in biomaterials & artificial organs*, 18(2), 87-92.

- Piccirillo, C., Pinto, R. A., Tobaldi, D. M., Pullar, R. C., Labrincha, J. A., Pintado, M. M. E., & Castro, P. M. L. 2014. Light induced antibacterial activity and photocatalytic properties of Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -based material of marine origin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 8(296), 40-47.
- Riyanto, B., Nurhayati, T., & Pujiastuti, A. D. 2013. Karakterisasi glikosa amino glikan dari tulang rawan ikan pari air laut (*Neotrygon kuhlii*) dan pati air tawar (*Himantura signifier*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 16(3), 224-232.
- Sari, L. E., Wuntu, A. D., Runtuwene, M. R. J., & Momuat L. I. 2023. Rhodamine B Photodegradation Using Silver Phosphate-Hydroxyapatite Composites From Skipjack Tuna Bones (*Katsuwonus pelamis*). *Jurnal Ilmiah Sains*, 23(2), 149-157.
- Trilaksani, W., Salamah, E., & Nabil, N. 2006. Pemanfaatan limbah tulang ikan tuna (*Thunnus sp*) sebagai sumber kalsium dengan metode hidrolisis protein. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 9(2), 34-45.