

Material Berbasis Hidroksiapatit/Zeolit untuk Fotodegradasi Pewarna Sintetik di Bawah Cahaya Tampak

Audy D. Wuntu^{1*}, Vanda S. Kamu¹, Vanny H. Siwi², Norrytha L. Wuntu³

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

²Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Teknologi Sulawesi Utara

³Program Studi Peternakan, Fakultas Peternakan, Universitas Sam Ratulangi

*Email korespondensi: wuntudenny@unsrat.ac.id

ABSTRAK

Isu lingkungan terkait pencemaran zat warna sintesis dari limbah industri masih relevan dan terus dikaji. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis material fotokatalis berbahan dasar tulang ikan dan zeolit A (ZA) serta mengaplikasikannya untuk degradasi metilen biru, merah kongo, kristal violet, metil jingga, dan eriochrome black-T dalam larutan air. Tulang ikan dikalsinasi untuk memperoleh hidroksiapatit (HAp) dan HAp yang diperoleh dicampur dengan larutan silikat dan aluminat dalam sintesis zeolit A. Bahan yang dihasilkan kemudian perlakuan dengan AgNO_3 dan diperoleh bahan komposit yang selanjutnya dikarakterisasi dengan teknik difraktometri sinar-X. Fotodegradasi zat warna sintetik dilakukan dengan cara menginteraksikan bahan komposit dengan larutan zat warna di bawah penyinaran cahaya tampak dan konsentrasi akhir zat warna diukur dengan spektrofotometer UV-vis. Analisis difraktogram komposit menunjukkan adanya komponen HAp, Ag-ZA, Ag_3PO_4 , dan Ag. Berdasarkan jumlah zat warna yang terdegradasi per satuan massa komposit, komposit ini memiliki kemampuan terbesar dalam mendegradasi eriochrome black-T tetapi sulit untuk mendegradasi metil jingga. Jumlah komposit yang digunakan memengaruhi kemampuan komposit dalam mendegradasi zat warna. Semakin banyak jumlah komposit yang digunakan, semakin rendah jumlah zat warna yang dapat terdegradasi per satuan massa komposit.

Kata Kunci: Hidroksiapatit, zeolit, pewarna, fotodegradasi

ABSTRACT

Environmental issues related to the pollution of synthetic dyes from industrial waste remain relevant and are continuously being studied. This research aimed to synthesize a photocatalyst material based on fish bones and zeolite A (ZA) and apply it for the degradation of methylene blue, congo red, crystal violet, methyl orange, and eriochrome black-T in aqueous solutions. Fish bones were calcined to obtain hydroxyapatite (HAp), and the obtained HAp was mixed with silicate and aluminate solutions in the synthesis of zeolite A. The resulting material was then treated with AgNO_3 and a composite material was obtained, which was then characterized using X-ray diffractometry technique. The photodegradation of synthetic dyes was carried out by interacting the composite material with a dye solution under visible light irradiation, and the final concentration of the dye was measured using a UV-vis spectrophotometer. Analysis of the composite diffractogram showed the presence of HAp, Ag-ZA, Ag_3PO_4 , and Ag components. Based on the amount of dye degraded per unit mass of composite, this composite has the greatest ability to degrade eriochrome black-T but has difficulty degrading methyl orange. The amount of composite used affected the ability of the composite to degrade dyes. The more composite used, the lower the amount of dye that could be degraded per unit mass of composite.

Keywords: Hydroxyapatite, zeolite, dyes, photodegradation

PENDAHULUAN

Penggunaan sumber daya alam laut yang penting bagi kesejahteraan manusia seringkali meninggalkan bagian-bagian yang tidak dimanfaatkan. Ikan, misalnya, ditangkap dalam skala besar untuk memenuhi berbagai kebutuhan manusia seperti pangan, obat-obatan, dan kebutuhan akan barang yang punya nilai estetika. Dalam basis data Fishbase (Froese & Pauly, 2022) terdapat setidaknya 34.900 spesies ikan yang teridentifikasi di seluruh dunia, termasuk ikan cakalang (*Katsuwonus pelamis*), yang banyak ditangkap manusia untuk memenuhi kebutuhan pangan. Penangkapan ikan cakalang pada tahun 2020 di seluruh dunia diperkirakan mencapai 2,83 juta ton (FAO, 2022),

sedangkan produksi tangkapan laut ikan cakalang di Indonesia pada tahun 2021 mencapai 102.750,24 ton (BPS, 2022). Ikan ini dikonsumsi dagingnya, sementara tulangnya merupakan bagian yang sering terbuang, meskipun tulang ikan diketahui mengandung biomineral hidroksiapatit (HAp).

HAp umumnya menyusun 60-70% dari total berat tulang ikan (Piccirillo dkk., 2013). Dalam bidang medis, HAp telah dikaji sebagai bahan antibakteri (Lamkhao dkk., 2019) dan bahan untuk memulihkan jaringan tulang yang rusak (Granito dkk., 2018). Selain itu, HAp juga telah dikaji pemanfaatannya sebagai bahan biomedis dalam bentuk komposit bersama Zn (Yang dkk., 2018). Di bidang lingkungan, HAp telah diteliti untuk dimanfaatkan sebagai adsorben logam berat (Dabiri dkk., 2018). Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis komposit berbasis HAp/zeolit yang dimodifikasi dengan Ag dan untuk mempelajari penggunaannya dalam mendegradasi pewarna sintetik di bawah radiasi cahaya tampak.

BAHAN DAN METODE

HAp yang berasal dari tulang ikan cakalang dimodifikasi menjadi bentuk komposit melalui pencampuran dengan zeolit tipe A (ZA) dan kemudian direaksikan dengan dengan AgNO_3 . HAp diperoleh melalui proses kalsinasi tulang ikan cakalang pada suhu $1000\text{ }^\circ\text{C}$, kemudian dicampurkan ke dalam campuran larutan silikat dan aluminat. Campuran larutan silikat dan aluminat dalam kondisi hidrotermal $90\text{ }^\circ\text{C}$ membentuk ZA padat yang berupa campuran dengan HAp. Campuran ini memiliki rasio HAp/ZA 1:1. Campuran HAp-ZA tersebut kemudian direaksikan dengan larutan AgNO_3 yang menghasilkan padatan komposit. Identifikasi komponen padat komposit dilakukan dengan karakterisasi menggunakan teknik difraktometri sinar-X (XRD) sedangkan morfologi permukaan komposit dikarakterisasi dengan teknik mikroskopi pemindaian elektron (SEM). Difraktogram yang dihasilkan oleh XRD kemudian dianalisis menggunakan perangkat lunak Match!3 untuk mengidentifikasi kemungkinan komponen dalam komposit.

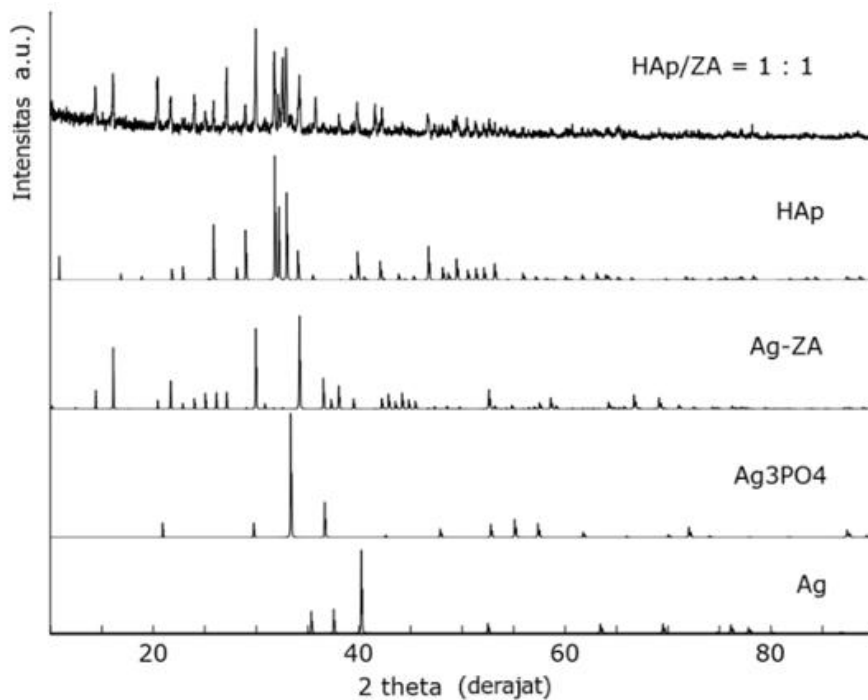
Padatan komposit yang diperoleh kemudian digunakan untuk menurunkan kadar beberapa pewarna sintetik dalam larutan dengan pelarut air, yaitu metilena biru (MB), kongo merah (CR), kristal violet (CV), metil jingga (MO), dan eriokrom hitam-T (EBT). Pewarna-pewarna ini dikenal sebagai bahan kimia pewarna sintetik yang digunakan dalam industri dan dapat menimbulkan masalah bagi kesehatan manusia dan lingkungan karena bersifat toksik, karsinogenik, dan tidak dapat mengalami biodegradasi (Khan et al., 2022; Meili et al., 2019; Haque et al. al., 2020; Mani & Bharagava, 2016). Eksperimen degradasi pewarna dilakukan dengan metode batch melalui interaksi antara komposit dan larutan pewarna di bawah radiasi cahaya tampak menggunakan lampu pijar 75 W selama 2 jam. Konsentrasi pewarna yang tersisa dalam larutan diukur dengan spektrofotometer UV-vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

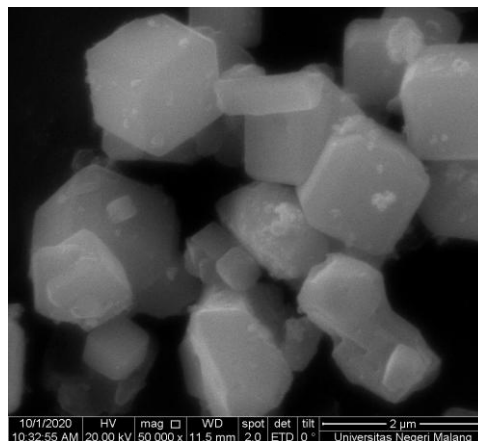
Difraktogram dari karakterisasi XRD material komposit yang diperoleh (rasio HAp/ZA 1:1) ditunjukkan pada Gambar 1. Analisis difraktogram menggunakan perangkat lunak Match!3 menunjukkan keberadaan komponen-komponen HAp, Ag-ZA, Ag_3PO_4 , dan Ag dalam komposit. Komponen Ag-ZA dapat terbentuk karena terjadinya pertukaran ion Na^+ pada permukaan ZA oleh ion Ag^+ dari perak nitrat. Ag juga dapat berinteraksi lebih lanjut dengan mineral HAp dan kemudian bergabung dengan gugus fosfat dalam struktur mineral HAp untuk membentuk perak fosfat, Ag_3PO_4 . Ag dapat ditemukan dalam komposit karena ion Ag^+ dapat direduksi ketika HAp/ZA berinteraksi dengan AgNO_3 . HAp yang ditemukan dalam komposit adalah mineral residu yang tidak ikut serta dalam reaksi.

Citra SEM dari material komposit yang diamati dengan instrumen SEM untuk melihat morfologi partikel komposit ditunjukkan pada Gambar 2. Bentuk kubus partikel Ag-ZA mengikuti bentuk kubus yang khas untuk ZA. Citra SEM untuk komposit yang diperoleh melalui prosedur ini memperlihatkan adanya partikel Ag-ZA yang berbentuk kubus berukuran 1-1.5 μm . Bentuk kubus seperti ini telah teramati oleh Cerrillo *et al.* (2018) yang mensintesis Ag-ZA menggunakan ZA komersil. Partikel-partikel lain yang teramati adalah Ag_3PO_4 yang juga dapat memiliki bentuk kubus

(Bi dkk., 2012) dan HAp yang berbentuk butiran bundar tak beraturan (Piccirillo dkk., 2013) tetapi berukuran lebih kecil dari Ag-ZA.

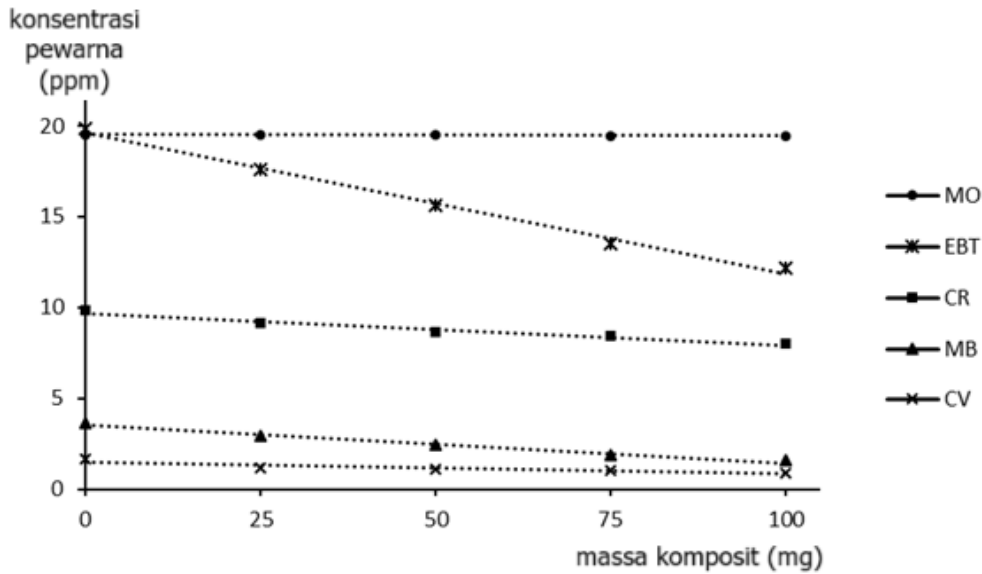


Gambar 1. Difraktogram komposit yang disintesis dari HAp dan ZA dengan perbandingan 1:1 dan difraktogram standar yang diidentifikasi menggunakan Match!3.



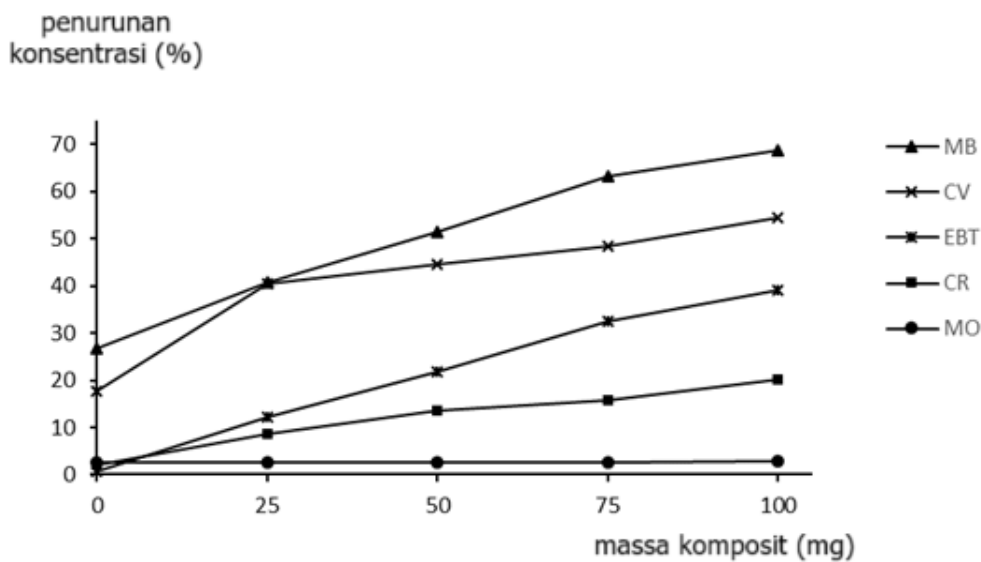
Gambar 2. Citra SEM padatan komposit yang memiliki rasio Hap/ZA=1:1

Komposit tersebut kemudian telah diaplikasikan untuk mendegradasi pewarna-pewarna sintetik MB, CR, CV, MO, dan EBT dalam larutan dengan pelarut air. Perubahan konsentrasi pewarna yang tersisa dalam larutan dengan bertambahnya jumlah komposit ditunjukkan pada Gambar 3. Pewarna MO sepertinya tidak terdegradasi oleh komposit ini, sedangkan EBT paling terpengaruh oleh peningkatan jumlah komposit. Degradasi pewarna di bawah iradiasi cahaya tampak dimungkinkan dengan adanya Ag₃PO₄ yang dikenal sebagai material fotokatalis (Yi et al., 2010).



Gambar 3. Penurunan konsentrasi pewarna sintetik dengan bertambahnya jumlah komposit

Persentase konsentrasi pewarna sintetik yang dapat didegradasi dengan meningkatnya jumlah komposit ditunjukkan pada Gambar 4. MB dan CV, yang merupakan pewarna kationik, menunjukkan persentase terdegradasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan tiga pewarna anionik lainnya. ZA dengan muatan negatif pada permukaannya dapat mengadsorpsi pewarna kationik, dan pada gilirannya, mengurangi kadar pewarna kationik dalam larutan. Fenomena yang berbeda teramati untuk pewarna-pewarna anionik yang memperlihatkan rendahnya persentase pewarna sintetik yang dapat didegradasi, bahkan pewarna MO hampir tidak mengalami perubahan.



Gambar 4. Persentase konsentrasi pewarna sintetik yang dapat didegradasi dari dalam larutan dengan naiknya jumlah komposit

Kemampuan komposit dalam mengurangi konsentrasi pewarna dapat diwakili oleh massa pewarna yang terdegradasi per satuan massa komposit (Gambar 4). Berdasarkan parameter ini, ditunjukkan bahwa komposit ini memiliki kapasitas degradasi terbesar untuk EBT. Jelas terlihat bahwa semakin besar jumlah komposit, semakin sedikit jumlah pewarna yang terdegradasi per gram komposit. Sejumlah besar komposit dapat menghalangi penetrasi cahaya sehingga jumlah pewarna yang dapat terdegradasi oleh setiap gram komposit berkurang.

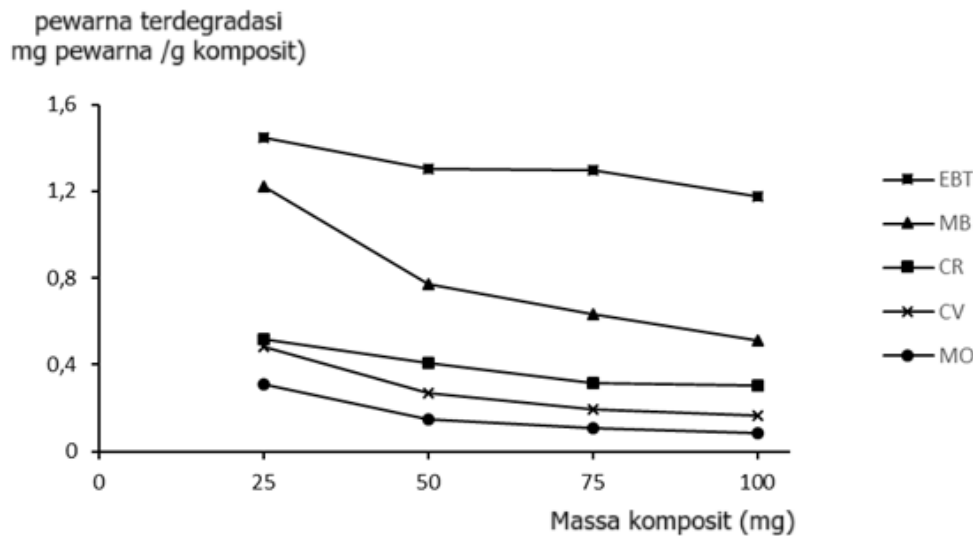


Figure 5. Kapasitas komposit untuk mendegradasi pewarna sintetik

KESIMPULAN

Komposit berbasis hidroksiapatit/zeolit yang memiliki kemampuan untuk mendegradasi pewarna dapat disintesis dari tulang ikan dan zeolit tipe A. Material ini ditemukan memiliki kemampuan untuk mendegradasi beberapa pewarna, kecuali metil jingga, di bawah radiasi sinar tampak. Berdasarkan jumlah pewarna yang dapat didegradasi per satuan massa komposit, disarankan untuk menggunakan jumlah komposit yang lebih sedikit untuk memungkinkan penetrasi sinar tampak ke dalam larutan pewarna.

DAFTAR PUSTAKA

- Bi, Y., Hu, H., Ouyang, S., Lu, G., Cao, J., & Ye, J. (2012). Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag_3PO_4 sub-microcrystals with sharp corners and edges. *Chemical Communications*, 48, 3748-3750.
- BPS. 2022. *Statistik Pelabuhan Perikanan 2021*. Jakarta: Badan Pusat Statistik.
- Cerrillo, J. L., Palomares, A. E., Rey, F., Valencia, S., Perez-Gago, M. B., Villamon, D., & Palou, L. 2018. Functional Ag-exchanged zeolites as biocide agents. *ChemistrySelect*, 3, 4676-4682.
- Dabiri, S. M. H., Rezaie, A. A., Moghimi, M., & Rezaie, H. 2018. Extraction of Hydroxyapatite from Fish Bones and Its Application in Nickel Adsorption. *BioNanoScience*, 8(3), 823-834.
- FAO. 2022. *The State Of World Fisheries And Aquaculture. Towards Blue Transformation*. Rome: FAO.
- Froese, R. & Pauly, D. (Ed.) 2022. FishBase: World Wide Web electronic publication. www.fishbase.org, version [22 Maret 2022].
- Granito, R. N., Renno, A. C. M., Yamamura, H., de Almeida, M., Ruiz, P. L. M., & Ribeiro, D. A. 2018. Hydroxyapatite from Fish for Bone Tissue Engineering: A Promising Approach. *International Journal of Molecular and Cellular Medicine*, 7(2), 80-90.
- Haque, M., Haque, A., Mosharaf, K., & Marcus, P. K. 2020. Decolorization, degradation and detoxification of carcinogenic sulfonated azo dye methyl orange by newly developed biofilm consortia. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(1), 793-804.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A.H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L.A., Shah, T., & Khan, I. 2022. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14, 242.

- Lamkhao, S., Phaya, M., Jansakun, C., Chandet, N., Thongkorn, K., Rujijanagul, G., Bangrak, P., & Randorn, C. 2019. Synthesis of Hydroxyapatite with Antibacterial Properties Using a Microwave-Assisted Combustion Method. *Scientific Reports.*, 9, 4015.
- Mani, S. & Bharagava, R. N. 2016. Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 23, 71-104.
- Meili, L., Lins, P. V. S., Costa, M. T., Almeida, R. L., Abud, A. K. S., Soletti, J. I., Dotto, G. L., Tanabe, E. H., Sellaoui, L., Carvalho, S. H. V., & Erto, A. 2019. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 141, 60-71.
- Piccirillo C., Pintado M. M., & Castro P. M. L., 2013. *Hydroxyapatite and calcium phosphates from marine sources: extraction and characterization*. In: Marine biomaterials: characterization, isolation, and applications. Kim S-K. (ed), pp. 29-44, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Yang, H., Qu, X., Lin, W., Wang, C., Zhu, D., Dai, K., & Zheng, Y. 2018. *In vitro and in vivo studies on zinc-hydroxyapatite composites as novel biodegradable metal matrix composite for orthopedic applications*. *Acta Biomaterialia*, 71, 200-214.
- Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Stuart-Williams, H., Yang, H., Cao, J., Luo, W., Li, Z., Liu, Y., & Withers, R. L. 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature Materials*, 9, 559–564.