

Adsorpsi Kadmium(II) pada Tulang Ikan Termodifikasi Magnesium

Audy D. Wuntu^{1*}, Henry F. Aritonang¹, Dwi Putra Wijaya¹

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

*Email korespondensi: wuntudenny@unsrat.ac.id

ABSTRAK

Logam berat kadmium adalah salah satu polutan yang dapat masuk perairan melalui buangan berbagai industri yang terus berkembang. Di beberapa tempat di Indonesia, polutan ini telah terdeteksi dalam jumlah yang melebihi nilai ambang sehingga perlu terus dilakukan upaya untuk mengeliminasi logam berat dari perairan. Salah satu metode yang telah diketahui cukup efektif dan ekonomis adalah adsorpsi dan upaya untuk mengembangkan adsorben logam berat masih terus dilakukan. Dalam penelitian ini telah dilakukan modifikasi tulang ikan cakalang yang mengandung hidroksiapatit dengan magnesium untuk mendapatkan material adsorben yang lebih baik. Modifikasi dilakukan melalui reaksi tulang ikan dengan magnesium hidrogen fosfat dalam asam fosfat pada pH 2,3 dan kemudian dikalsinasi pada 600 °C. Material yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan teknik XRD, SEM, dan XRF dan dievaluasi adsorpsinya dengan model adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Karakterisasi dengan teknik XRD mengindikasikan terbentuknya whitlockit, suatu biomineral yang jarang ditemui dan diketahui memiliki karakter yang lebih baik dari hidroksiapatit. Evaluasi adsorpsi menunjukkan bahwa material hasil modifikasi memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibanding dengan tulang ikan tidak termodifikasi.

Kata kunci: hidroksiapatit, whitlockit, tulang ikan, magnesium

ABSTRACT

Cadmium is a pollutant that can enter aquatic environments through waste discharged from various growing industries. In several locations across Indonesia, this pollutant has been detected in quantities exceeding the maximum permissible threshold, necessitating continuous efforts to eliminate heavy metals from waters. Adsorption is known as a highly effective and economical method, and efforts to develop heavy metal adsorbents are still ongoing. In this study, skipjack tuna bone containing hydroxyapatite was modified with magnesium to obtain a superior adsorbent material. The modification was performed through the reaction of fish bone with magnesium hydrogen phosphate in phosphoric acid at pH 2.3, followed by calcination at 600 °C. The resulting material was then characterized using XRD, SEM, and XRF techniques, and its adsorption performance was evaluated using the Langmuir and Freundlich adsorption models. Characterization by XRD indicated the formation of whitlockite, a rare biomineral known to possess better characteristics than hydroxyapatite. The adsorption evaluation demonstrated that the modified material exhibited a higher adsorption capacity compared to the unmodified fish bone.

Keywords: hydroxyapatite, whitlockite, fish bone, magnesium

PENDAHULUAN

Sebagai salah satu negara berkembang dengan laju industrialisasi yang pesat, Indonesia menghadapi tantangan besar akibat akumulasi limbah antropogenik di badan air. Buangan limbah industri pelapisan logam, pabrik baterai, penggunaan pupuk fosfat di sektor pertanian, serta limpasan pelabuhan menjadi motor utama masuknya elemen toksik non-biodegradabel ini ke dalam sistem hidrologi nasional. Karakteristik kadmium yang persisten membuat polutan ini menetap di kolom air, mengendap di sedimen permukaan, hingga masuk ke jaringan biologis organisme secara masif. Meskipun di beberapa tempat di Indonesia kadar kadmium dalam badan air, sedimen, dan ikan terdeteksi masih di bawah nilai ambang batas (Widyaningsih dkk., 2022; Anwar dkk., 2022; Mongkau dkk. 2026), namun di beberapa tempat lain kadar kadmium dalam badan air dan sedimen telah terdeteksi tidak memenuhi standar baku mutu (Hidayati dkk., 2022; Paramita dkk., 2017). Tidak tertutup kemungkinan akan terjadinya peningkatan akumulasi limbah di masa depan, bahkan dalam cakupan daerah yang lebih luas di Indonesia, sehinggaantisipasi penanganan seperti misalnya mengeluarkan polutan berat dari perairan masih perlu dipikirkan.

Berbagai metode teknologi lingkungan telah dikembangkan untuk mengeliminasi polutan logam berat kadmium dari badan air, mulai dari pendekatan konvensional hingga teknologi berbasis material canggih. Beberapa metode utama yang paling sering diterapkan dalam sistem pengolahan air limbah meliputi presipitasi kimia, pertukaran ion, filtrasi membran, koagulasi dan flokulasi, dan adsorpsi. Metode adsorpsi memiliki keunggulan komparatif yang signifikan dibandingkan dengan metode pengolahan air lainnya. Kelebihan utama adsorpsi terletak pada aspek ekonomis dan efisiensi operasinya. Metode presipitasi kimia, misalnya, sering kali menyisakan masalah baru karena menghasilkan lumpur beracun (sludge) dalam jumlah besar yang membutuhkan biaya pengelolaan limbah B3 sangat tinggi. Sebaliknya, adsorpsi tidak menghasilkan limbah sekunder yang masif dan material adsorbennya dapat diregenerasi untuk digunakan kembali secara berulang. Selain itu, jika dibandingkan dengan teknologi filtrasi membran atau pertukaran ion yang membutuhkan konsumsi energi tinggi serta biaya investasi awal yang mahal, adsorpsi jauh lebih ekonomis. Adsorpsi dapat memanfaatkan berbagai macam material lokal berbiaya rendah seperti karbon aktif, zeolit alam, hingga tulang ikan. Metode ini juga terbukti sangat efektif untuk menghilangkan kontaminan kadmium dalam konsentrasi yang sangat rendah sekalipun (skala bagian per juta atau ppm), sebuah kondisi di mana metode presipitasi kimia konvensional umumnya gagal bekerja secara optimal. Proses operasinya yang sederhana tanpa memerlukan desain reaktor yang rumit menjadikan adsorpsi sebagai metode yang fleksibel dan berkelanjutan untuk memulihkan ekosistem perairan dari polusi logam berat.

Penggunaan limbah tulang ikan sebagai sumber adsorben berbasis biomaterial merupakan inovasi hijau yang sangat prospektif untuk mengatasi polusi kadmium di perairan. Tulang ikan sering kali menjadi limbah yang tidak terpakai padahal mengandung senyawa kalsium fosfat dalam bentuk kristal hidroksiapatit (HAp) sekitar 60–70% dari total berat keringnya (Riyanto dkk., 2014; Amalia dkk., 2018). HAp dapat diperoleh melalui kalsinasi langsung tulang ikan. Kandungan HAp alami inilah yang menjadikan tulang ikan memiliki keunggulan yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben ion-ion logam berat, khususnya kadmium, untuk pemulihan lingkungan (Nayak & Bhushan, 2021). Kendati demikian, HAp memiliki kelemahan berupa laju degradasi yang lambat di dalam tubuh, sehingga berisiko menghambat regenerasi alami tulang (Manchon dkk., 2015), serta tingkat efisiensi adsorpsi yang masih terbatas (Mondal dkk., 2023). Selain HAp, terdapat biomineral lain penyusun tulang yaitu *whitlockite* (WH) yang mengandung magnesium dalam struktur kristalnya. Mineral terbanyak kedua di dalam tulang ini ditemukan dalam jumlah kecil pada tulang ikan cakalang (Wuntu dkk., 2013; Cheng dkk., 2018).

Sejumlah penelitian menunjukkan bahwa *whitlockite* (WH) memiliki kapasitas regenerasi tulang vertebrata dan efisiensi adsorpsi yang lebih unggul daripada HAp (Jin dkk., 2021). Namun, keberadaan WH di alam jauh lebih langka dibandingkan HAp, sehingga keterbatasan ketersediaan ini kerap menjadi kendala dalam penelitian. Padahal, keunggulan performa WH berpotensi membuka peluang aplikasi yang lebih luas di sektor biomedis dan lingkungan. Untuk mengatasi tantangan tersebut, ketersediaan WH dapat dioptimalkan melalui metode sintesis ataupun modifikasi material. Terkait upaya pengembangan guna menghasilkan karakteristik material yang lebih superior, studi mengenai modifikasi tulang ikan menggunakan magnesium telah dilakukan, di mana material hasil modifikasi ini diproyeksikan sebagai adsorben efektif untuk polutan logam berat kadmium. Penelitian ini bertujuan untuk menguji efektivitasnya sebagai adsorben logam berat kadmium. Hasil dari pengembangan metode ini diharapkan mampu mengoptimalkan pemanfaatan limbah tulang ikan dan memicu inovasi material berbasis biomineral..

BAHAN DAN METODE

Preparasi sampel tulang ikan dilakukan menggunakan instrumen utama berupa tanur dan oven. Sementara itu, karakterisasi material hasil modifikasi dianalisis menggunakan teknik-teknik *X-ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-ray Fluorescence* (XRF). Bahan baku utama yang diaplikasikan dalam penelitian ini meliputi tulang ikan cakalang, magnesium hidrogen fosfat, serta asam fosfat, yang digunakan untuk mengonversi kandungan tulang menjadi WH.

Prosedur Penelitian

Preparasi tulang

Prosedur preparasi tulang ikan cakalang dalam penelitian ini diadopsi dari metode yang telah dikerjakan sebelumnya (Bando dkk., 2019; Kambey dkk., 2024). Tulang ikan dibersihkan, dikeringkan pada suhu 100 °C dan selanjutnya di digerus dan diayak menggunakan ayakan berukuran 100 mesh menghasilkan serbuk tulang ikan cakalang (SC). Material SC kemudian dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 5 jam dengan laju pemanasan 10 °C/menit menghasilkan tulang terkalsinasi (SC-600). Sebagian material SC direaksikan terlebih dahulu dengan $MgHPO_4$ dalam H_3PO_4 pada pH 2,3 dan suhu 80 °C dan kemudian dikalsinasi pada 600 °C menghasilkan material tulang ikan termodifikasi magnesium (SC-Mg-600). Material yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dan selanjutnya diuji kemampuan adsorpsinya.

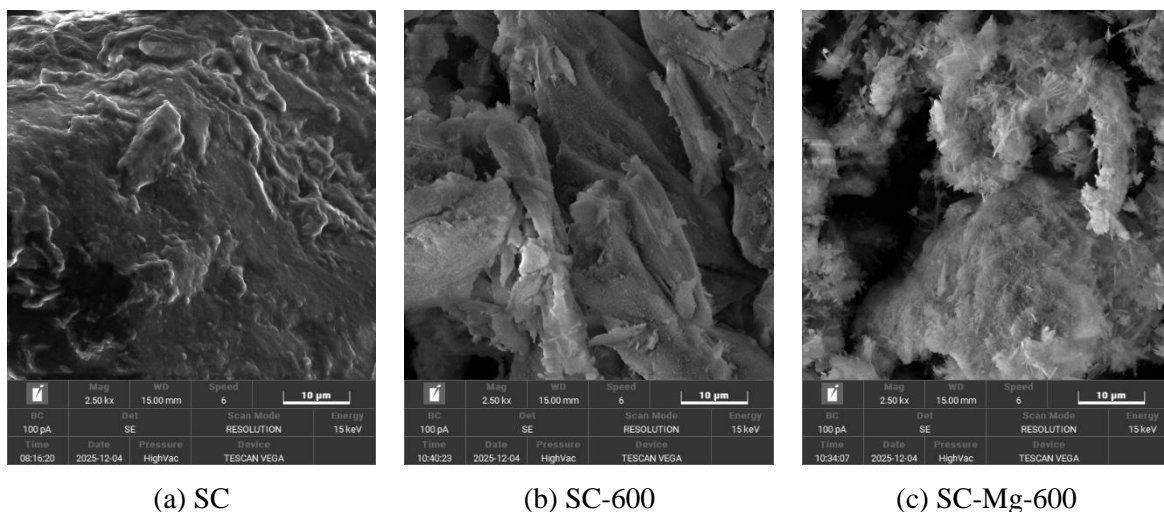
Evaluasi adsorpsi

Eksperimen adsorpsi logam berat dikerjakan dengan menginteraksikan suatu seri larutan logam kadmium(II) dan material adsorben selama 2 jam. Larutan logam yang digunakan berada pada kisaran konsentrasi antara 0,2 – 1,8 ppm. Campuran kemudian disaring dan konsentrasi Cd(II) yang tersisa dalam filtrat ditentukan dengan spektrofotometer AAS. Data yang diperoleh selanjutnya dianalisis dengan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich.

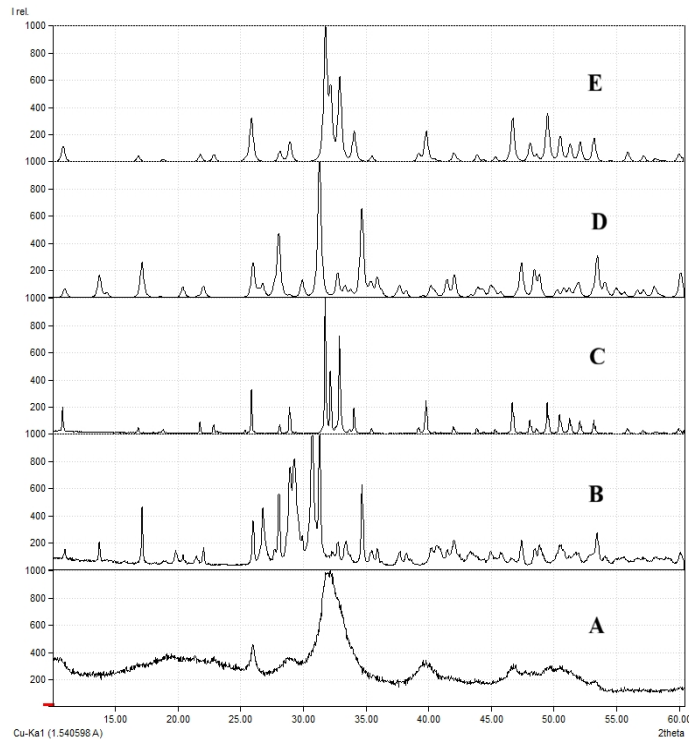
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Material

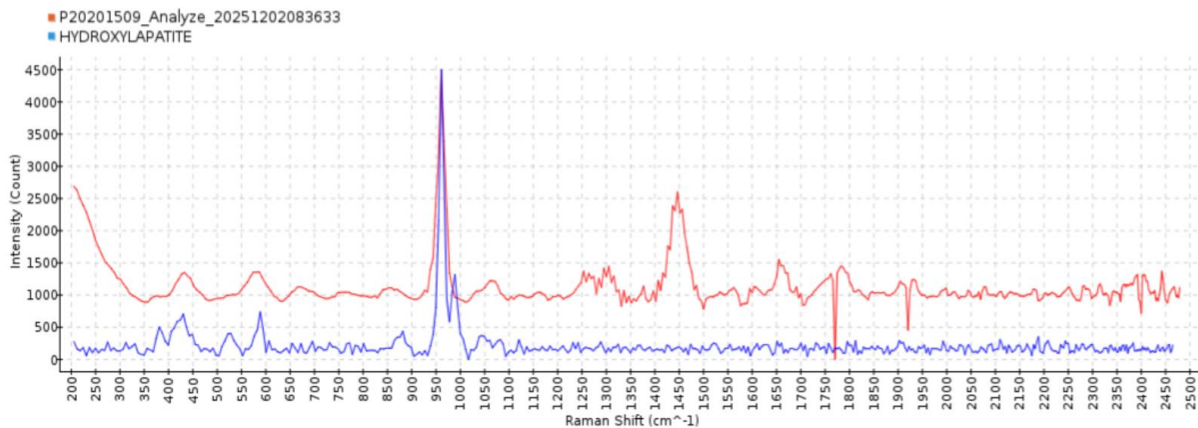
Serbuk tulang yang berasal dari pemanasan tulang ikan cakalang pada 100 °C (Gambar 1.a) memperlihatkan bentuk tak beraturan yang mengindikasikan material amorf. Ini dikonfirmasi dengan difraktogram (Gambar 2.A) yang memperlihatkan belum munculnya puncak-puncak difraksi pada kisaran sudut difraksi yang sempit. Meskipun sulit mengidentifikasi difraktogram material seperti ini, namun dengan bantuan spektroskopi Raman dapat teridentifikasi adanya HAp yang dominan dalam material ini (Gambar 3). Material SC yang kemudian dikalsinasi pada suhu 600 °C menunjukkan perubahan morfologi, meskipun masih memperlihatkan bentuk tak beraturan (Gambar 1.b). Pemanasan hingga suhu 600 °C menghilangkan bahan organik sehingga yang tersisa adalah material anorganik yang terkristalisasi. Ini dikonfirmasi dengan karakterisasi menggunakan teknik XRD (Gambar 2.C) yang memperlihatkan difraktogram dengan puncak-puncak difraksi yang bersesuaian dengan puncak difraksi mineral HAp referensi, yaitu puncak-puncak utama pada posisi 2-teta 10,82; 25,90; 28,96; 31,80; 32,93; 39,84; 46,74; 49,52; 50,53; dan 51,31 derajat.



Gambar 1. Citra SEM (a) serbuk tulang, (b) serbuk tulang dikalsinasi 600 °C, dan (c) serbuk tulang termodifikasi Mg dan dikalsinasi 600 °C



Gambar 2. Difraktogram material (A) SC, (B) SC-Mg-600, dan (C) SC-600 dibandingkan terhadap (D) WH, dan (E) HAP referensi



Gambar 3. Spektra Raman material SC

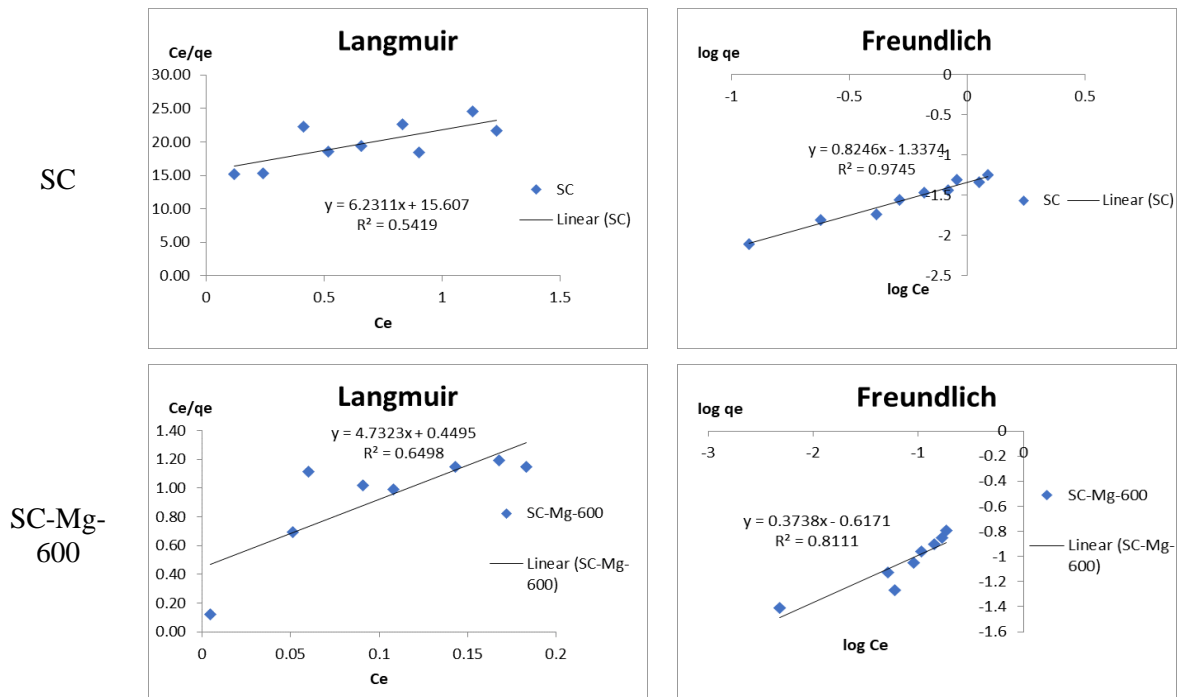
Mereaksikan serbuk tulang SC dengan magnesium sebelum kemudian dikalsinasi pada 600 °C menghasilkan material yang memperlihatkan perbedaan morfologi dan difraktogram dengan material yang sebelumnya. Selain kristalisasi yang lebih jelas dengan morfologi tak beraturan, terlihat juga adanya morfologi berbentuk jarum pada citra SEM (Gambar 1.c). Difraktogram (Gambar 2.B) memberi konfirmasi adanya mineral WH (Gambar 2.D) dengan puncak difraksi yang bersesuaian pada sudut-sudut 2-teta 13,74; 17,15; 22,05; 26,08; 31,31; dan 34,70 derajat. Selain itu, juga ada kemungkinan residu prekursor MgHPO_4 yang bercampur dengan material ini yang ditunjukkan oleh adanya puncak-puncak yang belum teridentifikasi pada posisi 2-teta 29,29 dan 30,72 derajat. Adanya Mg dalam material SC termodifikasi Mg juga dikonfirmasi lewat karakterisasi dengan teknik XRF (Tabel 1).

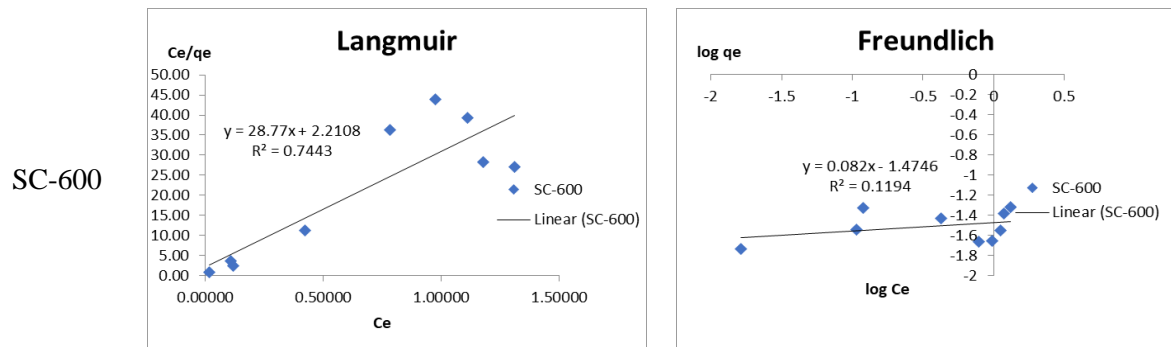
Tabel 1. Kandungan unsur/oksida hasil karakterisasi XRF

Unsur (dalam oksida)	SC (%)	SC-Mg-600 (%)	SC-600 (%)
Al ₂ O ₃	3,92	4,09	4,04
CaO	18,79	24,09	27,89
Cr ₂ O ₃	0,04	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	<0	<0	<0
MgO	1,29	4,01	2,84
MnO	<0	<0	<0
Ni	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	24,85	25,12	24,94
TiO ₂	0,01	0,01	0,01
Zn	0,06	0,06	0,06
Co	0,16	0,16	0,16

Adsorpsi kadmium(II)

Kesesuaian data eksperimen adsorpsi kadmium(II) pada material yang diperoleh menurut model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich ditunjukkan pada Gambar 4, sedangkan nilai parameter adsorpsi untuk setiap model isoterm ditunjukkan pada Tabel 2.





Gambar 4. Adsorpsi Cd pada SC, SC-Mg-600, dan SC-600 menurut model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich

Data eksperimen adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi kadmium(II) pada SC dan SC-Mg-600 lebih mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich, sedangkan adsorpsi kadmium(II) pada SC-600 lebih mengikuti model isoterm adsorpsi Langmuir. Ini ditunjukkan oleh nilai-nilai koefisien determinasi (r^2) dalam uji regresi linear data eksperimen. Kedua model isoterm ini menerapkan asumsi yang berbeda, di mana model isoterm Langmuir mengasumsikan bahwa permukaan adsorpsi memiliki situs adsorpsi yang lebih homogen dan adsorbat teradsorpsi bentuk lapisan tunggal (*monolayer*). Di sisi lain, model isoterm Freundlich mengasumsikan permukaan adsorpsi yang heterogen dan adsorbat teradsorpsi dalam lapisan ganda (*multilayer*). Hal ini sebanding dengan kapasitas adsorpsi material, di mana tulang ikan termodifikasi Mg (SC-Mg-600) memiliki kapasitas paling besar (0,2113 mg/g) diikuti oleh SC (0,1605) sedangkan SC-600 memiliki kapasitas adsorpsi paling kecil (0,0348 mg/g).

Tabel 2. Parameter adsorpsi menurut model isoterm Langmuir dan Freundlich pada SC, SC-600, dan SC-Mg-600

Model isoterm	parameter	SC	SC-600	SC-Mg-600
Langmuir	q_m (mg/g)	0.1605	0.034759	0.2113
	K_L	0.3992	13.01326	10.5279
	r^2	0.5419	0.7442	0.6498
Freundlich	N	1.2128	12.19722	2.6755
	k_F	0.0460	0.033528	0.2415
	r^2	0.9745	0.1194	0.8111

KESIMPULAN

Modifikasi tulang ikan cakalang melalui reaksinya dengan magnesium hidrogen fosfat pada kondisi tertentu menghasilkan material yang terindikasi sebagai mineral whitlokit dengan kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibanding tulang ikan sendiri ataupun tulang ikan yang dikalsinasi pada 600 °C. Analisis data eksperimen adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi kadmium(II) pada material termodifikasi magnesium mengikuti model adsorpsi Freundlich dengan kapasitas adsorpsi mencapai 0.2113 mg/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Universitas Sam Ratulangi melalui Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat yang membiayai penelitian ini melalui DIPA UNSRAT Tahun Anggaran 2025 No. SP DIPA-139.03.2.693382/2025 dalam skema Riset Dasar Unggulan Unsrat Klaster 2 (RDUU_K2).

DAFTAR PUSTAKA

- Amalia, V., Hadisantoso, E. P., Hidayat, D., Diba, R. F., Dermawan, M. F., Tsaniyah, S. W. 2018. Isolasi dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Tulang Hewan. *ALCHEMY: Journal of Chemistry* 5(4). doi: 10.18860/al.v5i4.4705
- Anwar, C., Wonggo, D., Mongi, E. 2022. Logam Berat Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Beberapa Jenis Ikan Demersal di Perairan Teluk Manado. *Media Teknologi Hasil Perikanan* 10(3). doi: 10.35800/mthp.10.3.2022.43909
- Bando, R., Wuntu, A. D., Aritonang, H. 2019. Kinetika Fotodegradasi Metilen Biru Oleh Cahaya Tampak Menggunakan Komposit $Ag_3PO_4/Ag/HAp$ Dari Tulang Ikan Kakap Merah (*Lutjanus Sp.*) Dengan Perlakuan Asam. *Chemistry Progress* 12(2).
- Cheng, H., Chabok, R., Guan, X., Chawla, A., Li, Y., Khademhosseini, A., Jang, H. L. 2018. Synergistic interplay between the two major bone minerals, hydroxyapatite and whitlockite nanoparticles, for osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. *Acta Biomaterialia* 69. doi: 10.1016/j.actbio.2018.01.016
- Hidayati, N. V., Aziz, A. S. A., Mahdiana, A., Prayogo, N. A. 2022. Akumulasi Logam Berat Cd Pada Matriks Air, Sedimen, Dan Ikan Nilem (*Osteochilus Hasselti*) Di Sungai Tajum Kabupaten Banyumas Jawa Tengah. *Agritech* 24(2). doi: 10.30595/agritech.v24i2.15499
- Jin, Y-Z., Zheng, G-B., Cho, M., Lee, J. H. 2021. Effect of Whitlockite as a new bone substitute for bone formation in spinal fusion and ectopic ossification animal model. *Biomater Research* 25(34). doi: 10.1186/s40824-021-00237-3
- Kambey, A., Wuntu, A. D., Suryanto, E. 2024. Efek Suhu Kalsinasi Tulang Ikan Cakalang (*Katsuwonus pelamis* L.) pada Aktivitas Fotokatalitik Komposit Ag_3PO_4 -Hidroksiapatit, *Chemistry Progress* 17(2).
- Manchón, A., Alkhraisat, M., Rueda-Rodriguez, C., Torres, J., Prados-Frutos, J. C., Ewald, A., Gbureck, U., Cabrejos-Azama, J., Rodriguez-González, A., López-Cabarcos, E. 2015. Silicon calcium phosphate ceramic as novel biomaterial to simulate the bone regenerative properties of autologous bone. *Journal of Biomedical Materials Research* 103. doi: 10.1002/jbm.a.35196
- Mondal, S., Park, S., Choi, J., Vu, T. T. H., Doan, V. H. M., Vo, T. T., Lee, B., Oh, J. 2023. Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 321(103013). doi: 10.1016/j.cis.2023.103013
- Mongkau, G. C., Maddusa, S. S., Tahulending, J. M. F. 2026. Analisis Kandungan Kadmium (Cd) pada Sedimen di Teluk Totok. *Jurnal Pustaka Nusantara Multidisiplin* 4(1). doi: 10.59945/jpnm.v4i1.991
- Nayak, A., Bhushan, B. 2021. Hydroxyapatite as an advanced absorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations. *Materials Today: Proceedings* 46(20). doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.149
- Paramita, R. W., Wardhani, E., Pharmawati, K. 2017. Kandungan Logam Berat Kadmium (Cd) dan Kromium (Cr) di Air Permukaan dan Sedimen: Studi Kasus Waduk Saguling Jawa Barat. *Reka Lingkungan* 5(2).
- Riyanto, B., Maddu, A., Nurrahman. 2014. Material Biokeramik Berbasis Hidroksiapatit Tulang Ikan Tuna. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia* 16(2). doi: 10.17844/jphpi.v16i2.8046
- Widyaningsih, S.D., Abida, I. W., Pramithasari, F. A., Afifa, F. H. 2022. Kajian Kandungan Logam Berat kadmium Pada Air, Sedimen, dan Ikan Bawal (*Pampus argenteus*) di Tempat Pelelangan Ikan Branta Kabupaten Pamekasan. *Juvenil* 3(4). doi: 10.21107/juvenil.v3i4.17564
- Wuntu, A. D., Aritonang, H. A., Kumaunang, M., Bijang, C. 2023. Characteristics of Photocatalyst Materials Derived from Fish Bones. *AIP Conference Proceedings* 2694(020020). doi: 10.1063/5.0118326