



## PEMANFAATAN LIMBAH IKAN NILA SEBAGAI FISHBONE HYDROXYAPATITE PADA PROSES ADSORPSI LOGAM BERAT KROM PADA LIMBAH CAIR

Gita Lokapusita, Mirza Hayati, Prof. Dr. Ir. Purwanto, DEA

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

### Abstrak

Zat pencemar berupa logam berat merupakan masalah yang sangat serius karena merupakan racun bagi organisme serta sangat sulit diuraikan secara biologi maupun kimia. Logam krom (Cr) adalah salah satu jenis polutan logam berat dalam limbah cair yang bersifat toksik. Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) adalah kristal fosfat dari kalsium yang memiliki ion hydroxyl dan memiliki kemampuan yang tinggi sebagai ion-exchange maupun penyerap logam berat. Fishbone Hydroxyapatite adalah hydroxyapatite alami yang dibuat dari tulang ikan. Penelitian ini mempelajari daya adsorpsi fishbone hydroxyapatite terhadap ion logam krom ( $\text{Cr}^{3+}$ ) melalui studi laboratorium. Tulang ikan nila yang dibakar pada suhu  $300^\circ\text{C}$  dan  $600^\circ\text{C}$  kemudian dihaluskan dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Daya adsorpsi masing-masing fishbone hydroxyapatite kemudian dibandingkan secara deskriptif. Dengan menggunakan persamaan isotherm adsorpsi Langmuir  $\frac{c}{x} = \frac{1}{(\frac{x}{m})_{\text{maks}} k} + \frac{c}{(\frac{x}{m})_{\text{maks}}}$  dan Freundlinch  $\frac{x}{m} = K.C^{1/n}$  dapat ditentukan karakteristik jerapan dan daya adsorpsi maksimum ion  $\text{Cr}^{3+}$  oleh Fishbone Hydroxyapatite. Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa perbedaan suhu pembakaran mempengaruhi karakteristik adsorpsi, daya adsorpsi dan kapasitas adsorpsi. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum ion  $\text{Cr}^{3+}$  oleh fishbone hydroxyapatite suhu  $300^\circ\text{C}$  adalah 4,393 mg/g dan kapasitas maksimum adsorpsi untuk fishbone hydroxyapatite suhu  $600^\circ\text{C}$  adalah 5.540 mg/gr.

**Kata Kunci:** Logam berat Cr; Hydroxyapatite; Adsorpsi; Tulang ikan

### Abstract

The contaminant substance such as heavy metal is a serious environmental problem because its toxicity and nondegradable characteristic neither in biological or chemical way. Chrom (Cr) is one of the pollutant in a liquid waste that poisonous. Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) is a phospat crystal from calcium which has a hydroxyl ion and great capability as an ion exchanger and heavy metal adsorber. Fishbone hydroxyapatite is the natural hydroxyapatite from fishbone. This research investigates the fishbone hydroxyapatite adsorption capacity of the chrom ( $\text{Cr}^{3+}$ ) in a laboratory study. The fishbone of nila burnt in a high temperature;  $300^\circ\text{C}$  and  $600^\circ\text{C}$  then grained and strained on 200 mesh measurement. The adsorption capacity of each fishbone hydroxyapatite, then be compared. The Langmuir's adsorption isotherm equation  $\frac{c}{x} = \frac{1}{(\frac{x}{m})_{\text{maks}} k} + \frac{c}{(\frac{x}{m})_{\text{maks}}}$  and Freundlinch's adsorption isotherm equation  $\frac{x}{m} = K.C^{1/n}$ , can be used to get the characteristic and the maximum adsorption capacity of  $\text{Cr}^{3+}$ . The difference of heat temperature influence the adsorption characteristic, adsorption power and adsorption capacity. At  $300^\circ\text{C}$ , the maximum adsorption  $\text{Cr}^{3+}$  capacity is 4,393 mg/gr and at  $600^\circ\text{C}$ , the maximum adsorption  $\text{Cr}^{3+}$  capacity is 5,540 mg/gr.

**Keyword:** Heavy Metal Cr; Hydroxyapatite; Adsorption; Fishbone

### 1. Pendahuluan

Salah satu dampak negatif dari perkembangan dunia industri adalah pencemaran logam berat limbah cair. Air limbah industri pelapisan logam umumnya banyak mengandung logam-logam berat, salah satu diantaranya adalah logam kromium (Kundari, 2009). Keberadaan logam kromium pada lingkungan dapat menyebabkan permasalahan kesehatan karena kromium bersifat toksik dan *nondegradable*. Untuk mengurangi kadar logam berat limbah cair adalah dengan menambahkan bahan-bahan kimia untuk mengendapkan logam berat dan zat pencemar. Bahan-bahan yang dapat menyerap logam berat diantaranya adalah karbon aktif, sel biomassa,



lempung, batu cadas, zeolit dan bentonit. Selain itu, bahan yang mempunyai gugus hidroksil (-OH) dapat juga dipakai untuk mengadsorpsi ion-ion logam berat (Sukarta, 2008). Salah satunya adalah *hydroxyapatite* yang memiliki gugus hydroxyl.

*Hydroxyapatite* ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) adalah kristal fosfat dari kalsium yang memiliki ion hydroxyl yang merupakan mineral primer yang terkandung dalam tulang, yaitu sekitar 43% berat tulang (Wang, 2008). *Hydroxyapatite* memiliki kemampuan yang tinggi sebagai ion-exchange maupun penyerap logam berat (Ozawa, 2005). *Hydroxyapatite* adalah material ideal yang memiliki kapasitas besar dalam menyerap kontaminan berupa logam berat pada padatan, limbah cair dan abu terbang. Hal ini menjadikan *hydroxyapatite* sebagai pilihan paling baik dalam mengatasi masalah pencemaran logam berat di lingkungan.

Tulang ikan terdiri dari kolagen dan mengandung 60-70% substansi anorganik, yang biasanya berupa calcium phosphat dan *hydroxyapatite* (Kim, 2006). *Hydroxyapatite* dari tulang ikan diproduksi pada suhu tinggi untuk membentuk struktur mikropori. Ozawa *et al.* (2005) melakukan pembuatan *hydroxyapatite* di suhu 600°C dan 900°C. Didapatkan hasil untuk aplikasi penghilangan konsentrasi timbal yang terlarut dalam air dan serbuk *hydroxyapatite* yang dipanaskan dengan suhu 600°C memberikan hasil yang lebih baik.

Penelitian ini mempelajari daya adsorpsi *fishbone hydroxyapatite* terhadap ion logam krom ( $\text{Cr}^{3+}$ ) melalui studi laboratorium. Tulang ikan tuna yang dibakar pada suhu 300°C dan 600°C kemudian dihaluskan dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Daya adsorpsi masing-masing *fishbone hydroxyapatite* kemudian dibandingkan secara deskriptif dengan menggunakan persamaan isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Adapun persamaan isotherm Langmuir adalah:

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)_{\text{maks}} k} + \frac{C}{\left(\frac{x}{m}\right)_{\text{maks}}}$$

dimana x adalah jumlah material adsorbat (mg atau g), m adalah berat adsorban (mg atau g), C adalah konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi dan K adalah konstanta. Untuk isotherm Freundlich berikut persamaannya:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

dimana x adalah jumlah zat terlarut yang teradsorpsi (mg atau g), m adalah berat adsorban (mg atau g), C adalah konsentrasi larutan (mg/l), K dan n adalah konstanta eksperimen.

Dengan menggunakan persamaan isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich dapat ditentukan karakteristik jerapan dan daya adsorpsi maksimum ion  $\text{Cr}^{3+}$  oleh *Fishbone Hydroxyapatite*

## 2. Metode Penelitian

### a. Bahan :

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah limbah tulang ikan nila dan larutan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1000 ppm.

### b. Alat :

Peralatan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS), X-Ray Diffraction (XRD), *Furnace*, ayakan *sieving* dan alat tambahan berupa erlenmeyer, pipet, gelas ukur, gelas kimia, kertas saring, pegaduk dan botol sampel.

### c. Cara Kerja :

#### Persiapan *Fishbone Hydroxyapatite*

Limbah tulang ikan nila direbus dalam air mendidih selama 30 menit untuk melunakkan sisa daging yang masih menempel dalam tulang, rebusan tulang ikan diambil dan dibersihkan dari sisa daging yang telah lunak. Tulang ikan selanjutnya dikeringkan dalam oven bersuhu 100°C selama 1 jam untuk menghilangkan sisa air rebusan. Tulang ikan dibakar dalam *furnace* dengan suhu dan waktu sesuai variabel, yaitu di suhu 300°C dan 600°C dengan waktu pembakaran tetap 6 jam. Hasil berupa kristal *fishbone hydroxyapatite* dihancurkan dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Hasil berupa serbuk *hydroxyapatite* dengan ukuran 200 mesh dianalisa dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) di FMIPA UGM. Hasil analisa berupa gambar pick pada gelombang tertentu selanjutnya diterjemahkan dan dihitung nilai kristalinitas, dibandingkan dengan hasil analisa *hydroxyapatite* komersial.

#### Penentuan waktu kontak optimum pada proses adsorpsi



Larutan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  220 ppm diuji pH larutannya sebelum proses adsorpsi. Kemudian 250 mg *fishbone hydroxyapatite* suhu  $300^\circ\text{C}$  dimasukkan ke dalam Erlenmeyer. Selanjutnya ditambahkan larutan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  220 ppm dengan volume larutan sebanyak 100 mL. Campuran tersebut didiamkan selama variasi waktu kontak yaitu 2, 4, 6, 8 dan 10 jam. Kemudian disaring dan filtratnya ditampung untuk diukur kadar kromnya ( $\text{Cr}^{3+}$ ) dengan AAS. pH pada sampel sesudah proses adsorpsi diukur. Prosedur yang sama dilakukan terhadap *fishbone hydroxyapatite* suhu  $600^\circ\text{C}$ .

#### Penentuan adsorpsi maksimum

*Fishbone hydroxyapatite* sebanyak 250 mg dengan suhu  $300^\circ\text{C}$  dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan kemudian ditambahkan larutan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  220 ppm dengan volume larutan sebanyak 100 mL dengan variasi konsentrasi yaitu 10, 40, 70, 100, 150 dan 220 ppm dengan volume 100 mL. Campuran tersebut didiamkan selama waktu kontak optimum, kemudian disaring dan filtratnya ditampung untuk diukur kadar kromnya ( $\text{Cr}^{3+}$ ) dengan AAS. pH pada sampel sesudah proses adsorpsi diukur. Prosedur yang sama dilakukan terhadap *fishbone hydroxyapatite* suhu  $600^\circ\text{C}$ .

#### Analisis Data.

Waktu optimum proses adsorpsi ditentukan dengan grafik hubungan konsentrasi dengan waktu. Sementara untuk uji karakteristik adsorpsi dan kapasitas adsorpsi maksimum pada *fishbone hydroxyapatite* terhadap ion  $\text{Cr}^{3+}$  menggunakan persamaan isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Persamaan isotherm adsorpsi kemudian dievaluasi menggunakan persamaan regresi pada aplikasi power *Microsoft Excel*.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### Pengaruh Suhu dalam Proses Adsorpsi *Fishbone Hydroxyapatite*

Data konsentrasi  $\text{Cr}^{3+}$  223 ppm yang teradsorpsi oleh *Fishbone Hydroxyapatite* menggunakan suhu furnace  $300^\circ$  dan  $600^\circ$  pada berbagai waktu kontak disajikan dalam tabel 4.1.

Tabel 1. Data konsentrasi  $\text{Cr}^{3+}$  teradsorpsi oleh *Fishbone Hydroxyapatite* suhu  $300^\circ$

Waktu kontak (jam)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ sebelum adsorpsi	Konsentrasi setimbang ion $\text{Cr}^{3+}$ setelah adsorpsi (ppm)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ yang teradsorpsi (ppm)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ yang teradsorpsi (%)
2	223	110	113	50.67265
4	223	107.2	115.8	51.92825
6	223	94.6	128.4	57.57848
8	223	94.8	128.2	57.48879
10	223	95.5	127.5	57.17489

Untuk data konsentrasi  $\text{Cr}^{3+}$  223 ppm yang teradsorpsi oleh *fishbone hydroxyapatite* pada suhu pembakaran  $600^\circ\text{C}$  pada berbagai waktu kontak disajikan pada tabel 2.

Tabel 2. Data konsentrasi  $\text{Cr}^{3+}$  teradsorpsi oleh *Fishbone Hydroxyapatite* suhu  $600^\circ$

Waktu kontak (jam)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ awal (ppm)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ akhir (ppm)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ yang teradsorpsi (ppm)	Konsentrasi ion $\text{Cr}^{3+}$ yang teradsorpsi (%)
2	223	108	115	51.56951
4	223	106.1	116.9	52.42152
6	223	91.8	131.2	58.83408
8	223	92.1	130.9	58.69955
10	223	92.4	130.6	58.56502

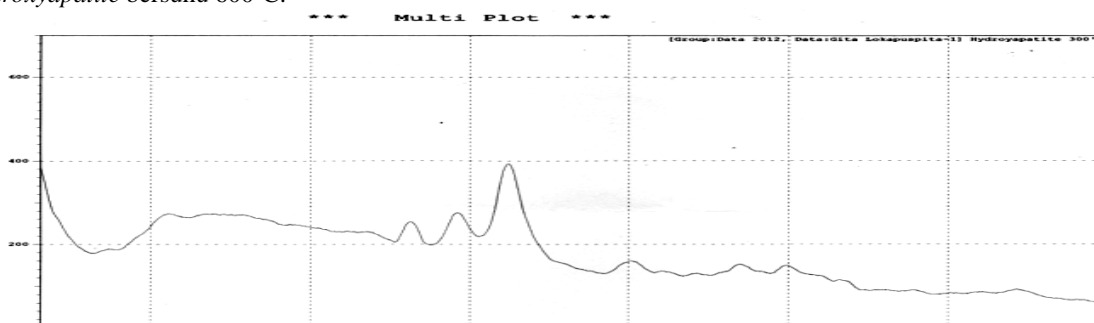
Pada table 1 dan 2 dapat diambil kesimpulan bahwa adsorpsi  $\text{Cr}^{3+}$  oleh *fishbone hydroxyapatite* berlangsung cepat pada waktu 6 jam yaitu 128,4 ppm (57.57 %) pada *fishbone hydroxyapatite* yang dibakar dengan suhu  $300^\circ\text{C}$  dan sebesar 131,2 ppm (58.83 %) *fishbone hydroxyapatite* yang dibakar dengan suhu  $600^\circ\text{C}$ . Sementara untuk interval waktu lainnya persentase kenaikan kecepatan adsorpsi tidak terlalu signifikan. Penambahan waktu kontak 2 jam pada penjeraban pada waktu 2,4,6,8, dan 10 jam berturut-turut adalah 113 ppm (50.67 %), 115,8 ppm (51.92 %), 128,4 ppm (57.57 %), 128,2 ppm (57.48 %) dan 127,5 ppm (57.17 %) untuk *fishbone hydroxyapatite*



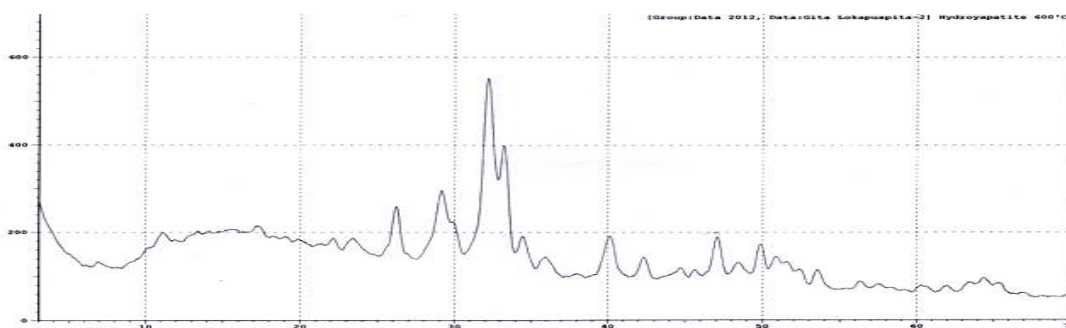
suhu 300°C. Untuk *fishbone hydroxyapatite* suhu 600°C pada waktu 2,4,6,8, dan 10 jam berturut-turut adalah 115 ppm (51.56 %), 116,9 ppm (52.42 %), 131,2 ppm (58.83 %), 130,9 ppm (58.69 %) dan 130,6 ppm (58.56 %).

Hal ini terjadi karena adsorpsi ion Cr<sup>3+</sup> berinteraksi dengan ion hidroksil (-OH) terlebih dahulu. Setelah itu baru berinteraksi dengan gugus fungsi yang lain (Sukarta, 2008). Pada saat awal reaksi, proses adsorpsi terjadi dalam waktu singkat disebabkan karena ruang pori permukaan *fishbone hydroxyapatite* masih kosong sehingga dapat menyerap ion Cr<sup>3+</sup>. Setelah itu akan terjadi penataan ulang kembali sehingga terjadi kesetimbangan antara larutan dengan adsorben.

Ion Cr<sup>3+</sup> teradsorpsi lebih sedikit pada *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 300°C yaitu sebesar 128,4 ppm (57.57 %) dibandingkan dengan *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 600°C yaitu sebesar 131,2 ppm (58.83 %). Hal ini terjadi karena pada *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 300°C terbentuk struktur kristal hidroxyapatite yang relative lebih kecil jumlahnya dibandingkan *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 600°C (Prabakaran, 2006). Hal ini ditunjukkan oleh hasil analisa XRD dimana peak *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 300°C lebih landai dibandingkan *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 600°C.



Gambar 2 Hasil analisa XRD *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 300°C



Gambar 3 Hasil analisa XRD *fishbone hydroxyapatite* bersuhu 600°C

Dari hasil analisa XRD (*X-Ray Diffraction*) diperoleh nilai kristalinitas *fishbone hydroxyapatite* dengan membandingkan nilai peak tertinggi dengan nilai peak pada kristalinitas hydroxyapatite komersial sehingga diperoleh data seperti pada tabel 3

Tabel 3. Perhitungan Kristalinitas *Fishbone Hydroxyapatite* dari hasil analisa XRD

No	Sampel	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Total	Kristalinitas (unit sel)	Bentuk Kristal	Warna kristal
1	<i>Hydroxyapatite</i> Komersial	475	375	345	1195	-	-	Putih
2	Suhu 300°C	133	47	34	214	0.179	amorf	Hitam
3	Suhu 600°C	284	187	107	578	0.48	amorf	Putih gelap

Dari data table 3 diperoleh nilai kristalinitas *Fishbone Hydroxyapatite* pada suhu 300°C adalah 0.179 meningkat menjadi 0.48 pada suhu pembakaran *Fishbone Hydroxyapatite* 600°C. Peningkatan nilai kristalinitas ini



dipengaruhi oleh perbedaan suhu pembakaran yang juga dapat mempengaruhi struktur *hydroxyapatite* pada tulang ikan. Tulang ikan mengandung substansi organik yang terdiri dari kolagen, lipids, *chondroitin sulfate*, keratin sulfate, air (Venkatesan, 2010).

Material organik ini akan hilang seiring meningkatnya suhu pada proses kalsinasi *Fishbone Hydroxyapatite*. Hasil isolasi *Hydroxyapatite* dari proses kalsinasi suhu 300<sup>0</sup>C dan 600<sup>0</sup>C ditunjukkan oleh table 4.

Table 4. Residu dan warna hasil proses kalsinasi *Fishbone Hydroxyapatite*

Suhu pembakaran (kalsinasi) (°C)	Waktu pembakaran (jam)	Berat awal (gram)	Berat setelah kalsinasi (gram)	Residu (%)	Warna <i>Fishbone Hydroxyapatite</i>
Tulang ikan Nila	-	-	-	-	Kuning
300	6	100	75.57	75.57	Hitam
600	6	100	62.11	62.11	Putih gelap

Pada suhu 300<sup>0</sup>C akan dihasilkan *Fishbone hydroxyapatite* berwarna hitam dengan nilai residu 75,57 %, sementara pada 600<sup>0</sup>C akan dihasilkan *fishbone hydroxyapatite* berwarna putih kehitaman (*off white*) dengan nilai residu 62,11 %. Nilai persentase residu pada suhu 300<sup>0</sup>C lebih besar dibandingkan suhu 600<sup>0</sup>C. Hal ini disebabkan karena pada suhu 300<sup>0</sup>C tidak dapat menghilangkan substansi organik yang terdapat pada tulang ikan sehingga memiliki *specific surface area* yang rendah dan ruang pori (volume pori) kurang mendukung proses penghilangan logam secara efektif (Brunson, 2009). Suhu optimal pembakaran *fishbone hydroxyapatite* adalah pada suhu 600<sup>0</sup>C karena pada suhu ini hampir semua substansi organik hilang (Venkatesan, 2010).

### Karakteristik Adsorpsi Ion Cr<sup>3+</sup> Oleh *Fishbone Hydroxyapatite*

Untuk mengetahui karakteristik adsorpsi ion Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* dilakukan dengan mengamati jerapannya terhadap ion Cr<sup>3+</sup> pada konsentrasi yang bervariasi pada kondisi lingkungan. Dari hasil kemudian dievaluasi menggunakan persamaan isotherm adsorpsi Langmuir dan isotherm adsorpsi Freundlich untuk mengetahui karakteristik jerapan dan juga daya adsorpsi maksimum.

### Uji isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich pada *Fishbone Hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup>

Data adsorpsi Ion Cr<sup>3+</sup> oleh *Fishbone Hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup> disajikan pada Tabel 5. Dengan menggunakan persamaan Langmuir :

$$\frac{C}{x} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)_{maks} k} + \frac{C}{\left(\frac{x}{m}\right)_{maks}}$$

- x = jumlah material adsorbat (mg atau g)
- m = berat adsorban (mg atau g)
- C = konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi
- k = konstanta untuk energy adsorpsi

diperoleh nilai log (x/m), log C dan C/(x/m) seperti pada table 4.3.

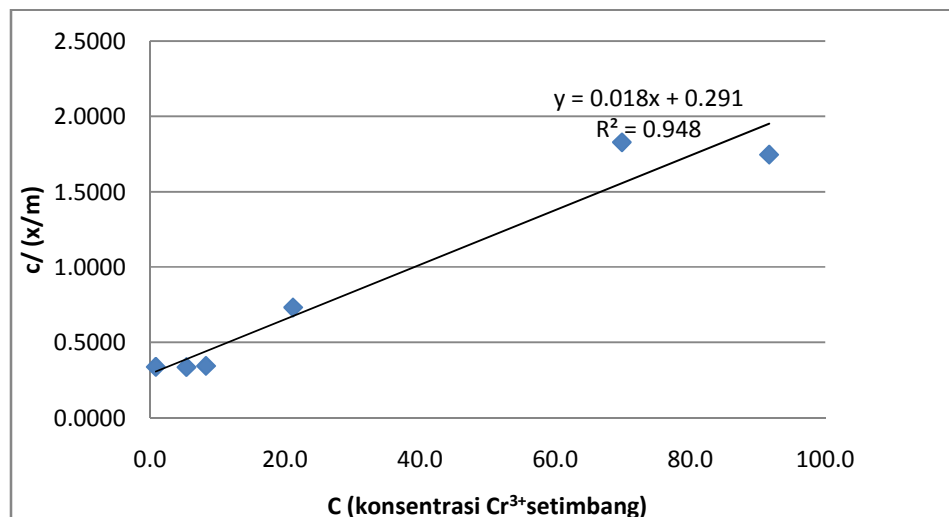
Tabel 5 Uji isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich Adsorpsi *Fishbone Hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup>

Cr <sup>3+</sup> mula-mula (ppm)	Cr <sup>3+</sup> teradsorpsi (ppm)	Cr <sup>3+</sup> teradsorpsi (gr) (X)	Cr <sup>3+</sup> setimbang (C <sub>set</sub> )	X/M	C/(X/M)
7.3	0.9	6.4	0.64	2.57	0.3383
45.6	5.4	40.2	4.02	16.08	0.3358
68.6	8.3	60.3	6.03	24.12	0.3441
93.6	21.2	72.4	7.24	28.96	0.7320
165.5	69.9	95.6	9.56	38.24	1.8279
223.0	91.7	131.3	13.13	52.52	1.7460

Sehingga diperoleh grafik hubungan antara (x/m) terhadap konsentrasi ion Cr<sup>3+</sup> setimbang oleh *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran *furnace* 300<sup>0</sup> C.



Kurva Uji Isotherm Adsorpsi Langmuir Suhu 300°C



Gambar 4 Kurva hubungan antara  $c/(x/m)$  terhadap konsentrasi ion  $Cr^{3+}$  pada adsorpsi *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran furnace 300°C

Berdasarkan kurva linearitas Langmuir seperti pada Gambar 4, adsorpsi ion  $Cr^{3+}$  oleh *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran furnace 300°C memenuhi isotherm adsorpsi Langmuir. Hal ini ditunjukkan oleh harga  $R^2$  pada isotherm adsorpsi Langmuir sebesar 0.948.

Pola jerapan adsorpsi Freundlich yang terjadi pada *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran furnace 300°C memberikan nilai  $R$  sebesar 0.886, seperti terlihat pada gambar 5. Persamaan isotherm adsorpsi Freundlich:

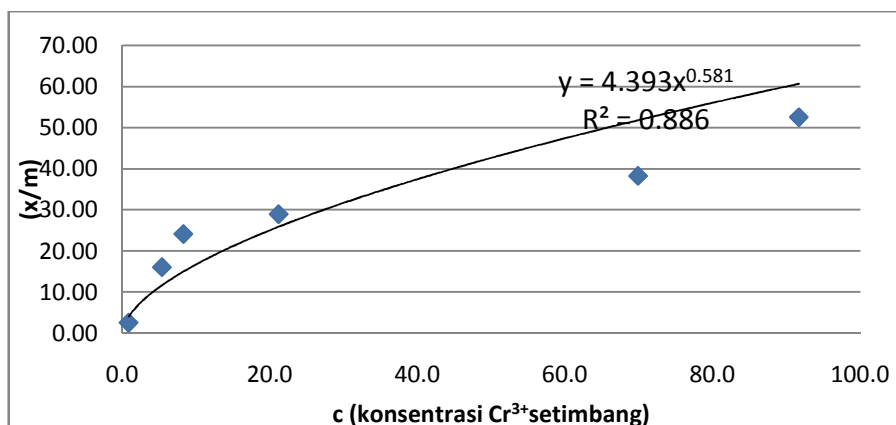
$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

$$y = K \cdot X^{1/n}$$

dimana :

- x = jumlah zat terlarut yang teradsorpsi (mg, g)
- m = berat adsorban
- C = konsentrasi larutan (mg/l)
- K dan n = konstanta eksperimen

Kurva Uji Isotherm Adsorpsi Freundlich Suhu 300°C





Gambar 5. Kurva hubungan antara (x/m) terhadap konsentrasi ion Cr<sup>3+</sup> setimbang pada adsorpsi Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran 300<sup>0</sup> C

Kurva isotherm adsorpsi Freundelich digunakan untuk menentukan harga kapasitas adsorpsi maksimum (k) dan nilai afinitas (n) menggunakan persamaan persamaan regresi dari grafik dimana:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

$$y = K \cdot X^{1/n}$$

$$y = 4.393 \cdot X^{0.581}$$

Sehingga diperoleh nilai kapasitas adsorpsi maksimum (k) pada *fishbone hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup>C adalah 4.393 mg/gr dengan nilai afinitas (n) sebesar 1,721.

### Uji isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich pada *Fishbone Hydroxyapatite* suhu 600<sup>0</sup>

Data adsorpsi Ion Cr<sup>3+</sup> oleh Oleh *Fishbone Hydroxyapatite* suhu 600<sup>0</sup> disajikan pada Tabel 6. Dengan menggunakan persamaan Langmuir :

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)_{maks} k} + \frac{C}{\left(\frac{x}{m}\right)_{maks}}$$

Dimana:

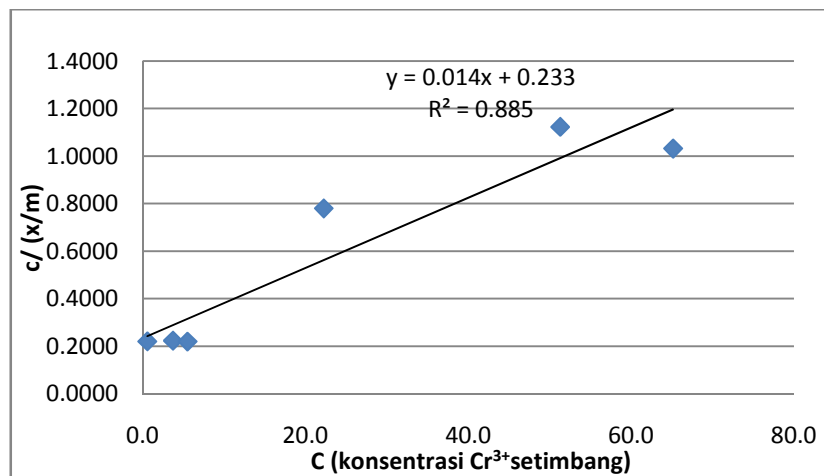
- x = jumlah material adsorbat (mg atau g)
- m = berat adsorban (mg atau g)
- C = konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi
- k = konstanta untuk energy adsorpsi

diperoleh nilai log (x/m), log C dan C/(x/m) seperti pada table 6.

Tabel 6. Uji Linearitas Langmuir dan Freundlich pada *Fishbone Hydroxyapatite* suhu 600<sup>0</sup>

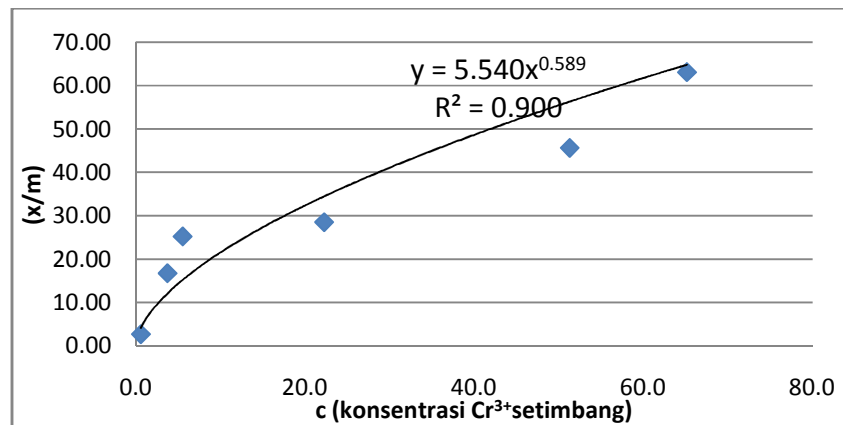
Cr <sup>3+</sup> mula-mula (ppm)	Cr <sup>3+</sup> teradsorpsi (ppm)	Cr <sup>3+</sup> teradsorpsi (gr) (X)	Cr <sup>3+</sup> setimbang (c)	X/M	C/(X/M)
7.3	0.6	6.7	0.67	2.68	0.2198
45.6	3.7	41.9	4.19	16.75	0.2227
68.6	5.5	63.1	6.31	25.23	0.2192
93.6	22.3	71.3	7.13	28.54	0.7799
165.5	51.3	114.2	11.42	45.68	1.1230
223.0	65.2	157.8	15.78	63.14	1.0321

Dari tabel 6 dilakukan uji pola adsorpsi Langmuir dan Freundlich seperti gambar 6  
Kurva Uji Isotherm Adsorpsi Langmuir Suhu 600<sup>0</sup>C



Gambar 6 Kurva hubungan antara  $c/(x/m)$  terhadap konsentrasi ion  $Cr^{3+}$  setimbang pada *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran furnace  $600^{\circ}C$

Kurva Uji Isotherm Adsorpsi Freundlich Suhu  $600^{\circ}C$



Gambar 7 Kurva hubungan antara  $(x/m)$  terhadap konsentrasi ion  $Cr^{3+}$  setimbang pada adsorpsi  $Cr^{3+}$  oleh *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran  $600^{\circ}C$

Harga  $R^2$  pada isotherm adsorpsi Langmuir sebesar 0.885 seperti terlihat pada gambar 6. Kurva isotherm adsorpsi Freundlich digunakan untuk menentukan harga kapasitas adsorpsi maksimum ( $k$ ) dan nilai afinitas ( $n$ ) menggunakan persamaan regresi dari grafik dimana:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$
$$y = K \cdot X^{1/n}$$
$$y = 5.540 \cdot X^{0.589}$$

Sehingga diperoleh nilai kapasitas adsorpsi maksimum ( $k$ ) pada *fishbone hydroxyapatite* suhu  $600^{\circ}C$  adalah 5.540 mg/gr dengan nilai afinitas ( $n$ ) sebesar 1.697

Perbedaan suhu pembakaran *fishbone hydroxyapatite* suhu  $300^{\circ}C$  dan  $600^{\circ}C$  menurunkan isotherm adsorpsi Langmuir dari suhu  $300^{\circ}C$  dengan  $R^2$  0.948 menjadi 0.885. Sementara pada pola jerapan isotherm adsorpsi Freundlich *fishbone hydroxyapatite* suhu  $300^{\circ}C$  dengan nilai  $R^2$  sebesar 0.886 meningkat dibandingkan dengan *fishbone hydroxyapatite* suhu pembakaran furnace  $600^{\circ}C$  dengan nilai  $R^2$  sebesar 0.90. Isotherm Langmuir





mengindikasikan bahwa semua bagian pori adsorben pada suhu 300<sup>0</sup>C terisi, sehingga nilai R<sup>2</sup> tinggi (Brunson, 2009). Kapasitas adsorpsi pada isotherm ditunjukkan oleh nilai konsentrasi akhir pada larutan CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

Kapasitas adsorpsi maksimum ion Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup>C lebih kecil dibandingkan dengan suhu 600<sup>0</sup>C yaitu dari 4.393 mg/gr menjadi 5.540 mg/gr. Perbedaan kapasitas adsorpsi maksimum ion Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* disebabkan adanya perbedaan suhu pembakaran pada tulang ikan. Suhu tinggi dapat merubah stuktur *hydroxyapatite* sehingga kapasitas penjeraban terhadap logam berat cenderung meningkat. Peningkatan suhu menyebabkan hilangnya material organik pada tulang ikan sehingga memperluas luas permukaan serta ukuran pori pada *Fishbone Hydroxyapatite* (Brunson, 2009). Material organik yang berikatan dengan tulang ikan dapat menghambat penghilangan logam melalui aktivitas biologis sehingga menghalangi proses adsorpsi pada permukaan selain itu material organik juga mengkonsumsi phosphate sebagai sumber nutrient untuk mendukung aktivitas biologis (Chattanathan, 2009). Kandungan phosphate pada tulang ikan memberikan pengaruh pada kapasitas adsorpsi logam berat ((Brunson, 2009)

Table 7. Data pH hasil Adsorpsi CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O oleh *Fishbone Hydroxyapatite*

Konsentrasi ion Cr <sup>3+</sup> (ppm)	pH sebelum adsorpsi	pH setelah adsorpsi menggunakan <i>Fishbone Hydroxyapatite</i> suhu pembakaran 300 <sup>0</sup>	pH setelah adsorpsi menggunakan <i>Fishbone Hydroxyapatite</i> suhu pembakaran 600 <sup>0</sup>
10	5,4	6,2	6,5
40	4,4	4,7	5,3
70	3,9	4,1	4,3
100	3,4	3,8	3,9
150	3,2	3,5	3,7
220	2,6	3,2	3,5

Data pH larutan yang diukur pada saat sebelum dan sesudah adsorpsi berlangsung, baik pada adsorpsi yang menggunakan *fishbone hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup>C dan 600<sup>0</sup>C menunjukkan bahwa pH larutan secara umum mengalami peningkatan setelah proses adsorpsi berlangsung. Keadaan ini menunjukkan bahwa larutan CrCl<sub>3</sub> setelah mengalami adsorpsi lebih bersifat basa dibandingkan dengan sebelum adsorpsi berlangsung (Sukarta, 2008). Hal ini terjadi karena sifat asam pada larutan yang telah teradsorpsi tersebut menjadi berkurang.

### Kesimpulan

Waktu optimum yang diperlukan untuk proses adsorpsi ion Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* adalah 6 jam, dengan kondisi operasi suhu pembakaran *fishbone hydroxyapaite* 300<sup>0</sup>C dan 600<sup>0</sup>C, waktu pembakaran 6 jam dan ukuran adsorben 200 mesh. Perbedaan suhu pembakaran mempengaruhi karakteristik adsorpsi, daya adsorpsi dan kapasitas adsorpsi. Pada *fishbone hydroxyapatite* suhu 300<sup>0</sup>C, nilai kapasitas adsorpsi maksimum ion Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* adalah 4.393 mg/gr. Pada *fishbone hydroxyapatite* suhu 600<sup>0</sup>C, nilai kapasitas adsorpsi maksimum ion Cr<sup>3+</sup> oleh *fishbone hydroxyapatite* adalah 5.540 mg/gr. Kenaikan suhu pembakaran *fishbone hydroxyapatite* dari suhu 300<sup>0</sup>C menjadi 600<sup>0</sup>C akan meningkatkan kapasitas adsorpsi.

### Saran

*Fishbone hydroxyapatite* dapat digunakan untuk mengurangi pencemaran logam berat pada industri tekstil, penyamakan kulit, pelapisan logam, industri batik dan industri-industri yang menggunakan zat-zat yang mengandung logam berat. Namun demikian masih perlu dilakukan penelitian lanjutan terhadap usaha meningkatkan kapasitas adsorpsi maksimum dari *fishbone hydroxyapatite*, sehingga memperkaya informasi dalam pemanfaatan potensi *fishbone hydroxyapatite* dalam pemanfaatannya sebagai adsorben dalam menanggulangi pencemaran lingkungan akibat limbah cair.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Laboratorium Energi dan Rekayasa Proses Teknik Kimia UNDIP, Laboratorium Pengolahan Limbah Teknik Kimia UNDIP, Laboratorium Limbah Teknik Lingkungan UNDIP,



Laboratorium Kimia Analitik FSM UNDIP, Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UGM serta pihak-pihak yang membantu terselesainya penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Brunson, Laura R., and Sabatini, David A. 2009. An Evaluation of Fish Bone Char as an Appropriate Arsenic and Flouride Removal Technology for Emerging Regions. *Environmental Engineering Science* volume 26, Number 12, 2009 © Mary Ann Liebert, Inc. DOI: 10.1089/ess.2009.0222
- Chattanathan, Shyamsundar Ayalur. 2009. Use of Hydroxyapatite Derived from Catfish Bones For Remediating Uranium Contaminated Groundwater. *Thesis Universitas Auburn, Alabama*
- Fernaldy. 2008. *Produksi Perikanan Budidaya Menurut Komoditas Utama (2005-2009)*, Kompas 14 April 2008
- Gutowska, Izabela., Machoy, Zygmunt., dan Machalinski, Baguslaw. 2005. The role of Bivalent Metals in Hydroxyapatite Structures as Revealed by Molecular Modeling with The HyperChem Software. *Wiley InterScience* DOI: 10.1002/jbm.a.30511
- Hidayat, Wahyu. 2010. 10 Juta Ton Produksi Perikanan Indonesia. *Waspada Online*, 13 Juni 2010, [www.waspadaonline.com](http://www.waspadaonline.com).
- Hyun Jang, Suk., Gil Min, Byung., Gyu Jeong, Young., 2007. Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/ polyurethane composite foams. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1285-1292
- Kasam, Yulianto, Andik., Sukma, Titin . 2005. Penurunan COD (*Chemical Oxygen Demand*) dalam Limbah Cair Laboratorium Menggunakan Filter Karbon Aktif Arang Tempurung Kelapa. *LOGIKA, Volume 2, No 2*.
- Kim, Se-Kwon dan Eresha Mendis. 2006. Bioactive Compounds from Marine Processing Byproducts – A Review. *Food Research International*, volume 39, pp. 383–393
- Kundari, N.A., Arofah, Nurmaya., Megasari, Kartini. 2009. Kinetika Reduksi Krom (Vi) Dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam. Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir-BATAN.
- Liang, Wen., Zhan, Lei., Piao, Longhua., Russel, Christian. 2011. Lead and copper removal from aqueous solutions by porous glass derived calcium hydroxyapatite. *Material Science and Engineering B* 176 (2011) 1010-1014
- Mobasherpour, Salahi, E., Pazouki, M. 2010. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) 15, 105-112
- Sukarta, I. N. 2008. Adsorpsi ion  $\text{Cr}^{3+}$  oleh serbuk gergaji kayu Albizia (*Albizzia falcata*): Studi pengembangan bahan alternatif penjerap limbah logam berat. <http://repository.ipb.ac.id/handle/123456789/9599>
- Nzihou, Ange dan Patrick Sharrock. 2010. Role of Phosphate in the Remediation and Reuse of Heavy. *Waste Biomass Valor*, Vol. 1, pp. 163–174
- Ozawa, M. dan S. Kanahara. 2005. Removal of Aqueous Lead by Fish-Bone Waste Hydroxyapatite Powder. *Journal of Materials Science*, Volume 40, pp. 1037 – 1038
- Ozawa, M. dan Suguru Suzuki. 2002. Microstructural Development of Natural Hydroxyapatite Originated from Fish-Bone Waste through Heat Treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [5] 1315-17
- Ozawa, M., Hattori, M., Satake, M. 2007. Waste management and Application of fish bone hydroxyapatite for waste water treatment. *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007*, ISETS07.
- Prabakaran, K. dan S. Rajeswari. 2006. Development of Hydroxyapatite from Natural Fish Bone Through Heat Treatment. *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 20(1), pp 20-23
- Saputri, A.H., Winaningsih, Ima., dan Purwanto. 2010. Proses Pembuatan Fishbone Hydroxyapatite dari Limbah Tulang Ikan Bandeng. Semarang: Teknik Kimia UNDIP
- Suhendrayatna. 2001. Bioremoval logam berat dengan menggunakan microorganism: suatu kajian kepustakaan. *Sinergy Forum-PPI Tokyo Institute of Technology*
- Venkatesan, Jayachandran and Kwon Kim,Se. 2010. Effect of Temperature on Isolation and Characterization of Hydroxyapatite from Tuna (*Thunnus obesus*) Bone. *Materials* 2010, 3, 4761-4772; doi: 10.3390/ma3104761. [www.mpdi.com/journal/materials](http://www.mpdi.com/journal/materials).
- Wang, Jian., Chao, Yonglie., Wan, Qianbing., Yan, Kangping and Meng, Yukun. 2009. Fluoridated hydroxyapatite/titanium dioxide nanocomposite coating fabricated by a modified electrochemical deposition. *J Mater Sci: Mater Med* (2009) 20 : 1047-1055 DOI 10.1007/s10856-008-3673-1