

Sintesis dan Karakterisasi Komposit HAp/Fe₃O₄ dari Tulang Kambing Sebagai Adsorben Ion Logam Timbal(II)

NADA SALSABILA^{1*}, VINA AMALIA¹, DAN RIZKA FITRIYANI S.¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung

* alamat email korespondensi: nadasalsabils13@gmail.com

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
<p>Kata Kunci: adsorben; adsorpsi; hidroksiapatit; komposit; magnetit; timbal.</p>	<p>Hidroksiapatit (HAp) dapat digunakan sebagai adsorben dalam adsorpsi ion logam timbal(II), namun memiliki keterbatasan dalam pemisahan saat terdispersi. Untuk menyelesaikan permasalahan tersebut hidroksiapatit dapat dikompositkan dengan magnetit (Fe₃O₄) agar dapat dipisahkan dengan mudah secara magnetis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dan perbedaan karakterisasi HAp dengan komposit HAp/Fe₃O₄ sebagai adsorben ion logam timbal(II). Metode kalsinasi pada suhu 1000°C selama 4 jam digunakan untuk menghasilkan hidroksiapatit (HAp) dari tulang kambing, sementara metode deposisi kimia digunakan untuk memperoleh komposit HAp/Fe₃O₄. Hasil karakterisasi HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄ menunjukkan perbedaan yang signifikan antara lain, adanya spektrum bilangan gelombang gugus O-H hidrasi pada komposit HAp/Fe₃O₄, perbedaan ukuran kristal ukuran kristal komposit HAp/Fe₃O₄ sebesar 255,540 nm dan HAp tunggal sebesar 226,521 nm, perbedaan persentase kristalinitas komposit HAp/Fe₃O₄ sebesar 59,24% dan HAp tunggal sebesar 75,40%, serta perbedaan ukuran partikel HAp berkisar 869,315 nm dan komposit HAp/Fe₃O₄ berkisar 784,308 nm. Hasil karakterisasi menggunakan SEM juga menunjukkan bahwa HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄ memiliki struktur granular/padat. HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄ kemudian diaplikasikan sebagai adsorben ion logam timbal(II), hasilnya menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi komposit HAp/Fe₃O₄ sebesar 67,04 mg/g, lebih besar daripada HAp tunggal yang memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 62,44 mg/g. Efisiensi adsorpsi yang didapat sebesar 39,17% untuk HAp dan 74,2% untuk komposit HAp/Fe₃O₄. Hal ini menunjukkan bahwa komposit HAp/Fe₃O₄ memiliki potensi kemampuan yang lebih baik dalam menyerap ion logam timbal(II) dari pada hidroksiapatit (HAp) itu sendiri.</p>
<p>Keywords: adsorbent; adsorption; composite; hydroxyapatite; lead; magnetite.</p>	<p><i>Hydroxyapatite (HAp) can be used as an adsorbent in the adsorption of lead(II) metal ions but has limitations in separation when dispersed. To solve this problem, hydroxyapatite can be composite with magnetite (Fe₃O₄) so that it can be separated easily magnetically. This study aims to determine the influence and differences in HAp characterization with HAp/Fe₃O₄ composites as lead(II) metal ion adsorbents. The calcination method at 1000°C for 4 hours was used to produce hydroxyapatite (HAp) from goat bones, while the chemical deposition method was used to obtain HAp/Fe₃O₄ composites. The results of HAp characterization and HAp/Fe₃O₄ composites show significant differences, among others, the presence of a hydration O-H group wavenumber spectrum in HAp/Fe₃O₄ composites, crystal size differences in HAp/Fe₃O₄ composite crystal sizes of 255.540 nm and single HAp of 226.521 nm, differences in the percentage of crystallinity of HAp/Fe₃O₄ composites of 59.24% and single HAp of 75.40% and differences in HAp particle size ranging from 869.315 nm and HAp/Fe₃O₄ composites ranging from 784.308 Nm. SEM characterization results also show that HAp and HAp/Fe₃O₄ composites have a granular/solid structure (agglomeration). HAp also the HAp/Fe₃O₄ composite was applied as a lead(II) metal ion adsorbent, the results showed that the adsorption capacity of the HAp/Fe₃O₄ composite was 67.04 mg/g, greater than the single HAp, which had an adsorption capacity of 62.44 mg/g. The adsorption efficiency obtained was of 39.17% for HAp and 74.2% for HAp/Fe₃O₄ composites. This suggests that the HAp/Fe₃O₄ composite has a potentially better ability to absorb lead(II) metal ions than hydroxyapatite (HAp).</i></p>

PENDAHULUAN

Pencemaran air limbah dengan logam berat, terutama ion logam timbal(II), merupakan masalah serius bagi lingkungan dan kesehatan

manusia. Logam berat memiliki efek berbahaya dan sulit terurai secara biologis. Ion logam timbal(II) dapat terakumulasi dalam sistem perairan alami dan masuk ke dalam tubuh manusia

serta hewan, menyebabkan dampak negatif seperti kerusakan sistem saraf dan pertumbuhan terhambat [1].

Untuk mengatasi permasalahan tersebut diperlukan suatu metode untuk mengurangi kadar logam berat khususnya ion logam timbal(II) dalam limbah. Sampai saat ini, beberapa metode telah dikembangkan untuk menangani logam berat. Seperti filtrasi, evaporasi, presipitasi, pertukaran ion dan adsorpsi [2]. Salah satu metode yang paling efektif adalah metode adsorpsi. Karena proses adsorpsi lebih ekonomis dan implementasi yang sangat mudah atau sederhana [3].

Jenis media penyerap atau yang dikenal dengan sebutan adsorben menjadi hal yang penting pada proses adsorpsi. Sehingga dalam pemilihan adsorben memerlukan berbagai pertimbangan. Mulai dari harga bahan baku, karakteristik, hingga daya serap yang dimilikinya. Seiring berkembangnya bahan untuk adsorpsi ada salah satu bahan yang menarik untuk digunakan sebagai adsorben alternatif yaitu tulang hewan yang telah diisolasi menghasilkan hidroksiapatit (HAp). Dari beberapa penelitian menunjukkan bahwa hidroksiapatit dari tulang hewan memiliki potensi yang baik sebagai adsorben logam berat.

Menurut Dellen dkk (2020) penyusun tulang kambing lebih dari 60% adalah hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ [4]. Hidroksiapatit (HAp) dapat digunakan sebagai adsorben karena memiliki pori, sifat inert, dan tahan aus. Selain itu, hidroksiapatit dapat digunakan sebagai penukar ion yang mampu menurunkan kadar beberapa logam dalam larutan salah satunya adalah ion logam timbal(II) [5]. Salah satu penelitian yang dilakukan A.Vahdat dkk (2019) menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi HAp untuk ion logam timbal(II) bisa mencapai 105,26 mg/g [6]. Pada penelitian Gogoi dkk (2012) didapatkan bahwa hidroksiapatit kelarutan yang rendah dalam air serta memiliki stabilitas yang tinggi dalam lingkungan akuatik, menjadikannya bahan yang cocok untuk pemulihan ion logam dalam air [7].

Namun, pengaplikasian hidroksiapatit tunggal sebagai adsorben sering tersuspensi dan sulit dipisahkan dari larutannya. Oleh karena itu, diperlukan material yang dapat mengatasi kekurangan dari hidroksiapatit tersebut. Inovasi pengkompositan hidroksiapatit dinilai dapat menjadi solusi. Salah satunya ialah dengan magnetit (Fe_3O_4). Magnetit yang dikompositkan dengan hidroksiapatit (HAp) dapat membantu

agar hidroksiapatit yang tersuspensi dapat dipisahkan secara magnetis.

Pada penelitian ini dilakukan pemanfaatan tulang kambing dalam bentuk hidroksiapatit yang dikompositkan dengan magnetit (Fe_3O_4) sebagai adsorben ion logam timbal(II) serta menganalisis perbedaan karakteristik antara hidroksiapatit tunggal dan komposit HAp/ Fe_3O_4 menggunakan berbagai teknik analisis seperti *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *energy dispersive spectroscopy* (EDX), *fourier transform infra red* (FTIR), dan *x-ray diffraction* (XRD). Pada proses adsorpsi, konsentrasi ion logam timbal(II) dalam larutan diukur menggunakan *atomic absorption spectrometer* (AAS) untuk menentukan kapasitas adsorpsi dari materi adsorben yang digunakan.

Dengan menggunakan pendekatan ini, penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan solusi untuk mengurangi pencemaran ion logam timbal(II) dalam air limbah menggunakan komposit HAp/ Fe_3O_4 sebagai adsorben yang efektif.

EKSPERIMEN

Penelitian ini dilakukan dengan empat tahapan, yaitu: (1) isolasi hidroksiapatit dari tulang kambing, (2) sintesis komposit HAp/ Fe_3O_4 dengan metode deposisi kimia, (3) uji adsorpsi dengan ion logam timbal(II), dan (4) karakterisasi hidroksiapatit serta komposit HAp/ Fe_3O_4 .

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah tulang kambing, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (14.5713 gram, Merck®), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (7.4948 gram, Pudak), NaOH (25.0459 gram, Lobal Chemie), HNO_3 (2 mL, Teknis), $Pb(NO_3)_2$ (0,799 gram, Pudak), larutan induk timbal(II) 1000 ppm (Merck®), aqua dm, aquadest, dan kertas saring.

Instrumentasi

Instrumentasi yang digunakan meliputi *atomic absorption spectrophotometer* (AAS) (Agient Technologies 200 series AA, 240FS-AA), *fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR) (Thermo Scientific BDM1910155), *scanning electron microscope energy dispersive x-ray spectroscopy* (SEM-EDX) (SEM Hitachi SU3500, Japan) dan *x-ray diffraction* (XRD) (Bruker D2 Phaser).

Prosedur

Isolasi Hidroksiapatit

Sampel tulang kambing dipotong kecil-kecil, dipisahkan dari sisa daging yang melekat dan dicuci bersih dengan detergen lalu dibilas beberapa kali dengan aquades. Setelah itu dikeringkan dengan suhu 110°C sampai kering dan hilang baunya.

Sampel tulang kambing yang telah dikeringkan kemudian dimasukkan ke dalam cawan krusibel 200 mL, selanjutnya dikalsinasi di dalam *furnace* dengan suhu kalsinasi 1000°C selama 240 menit atau 4 jam. Setelah itu didinginkan dalam desikator dan digerus serta diayak hingga diperoleh serbuk adsorben dengan ukuran $\leq 149 \mu\text{m}$ atau 100 mesh [8].

Sintesis Komposit HAp/Fe₃O₄

Komposit dibuat dengan mencampurkan hidroksiapatit 21,6296 gram (0,0215 mol) dengan 300 mL larutan garam besi yang terdiri atas 11,37017 gram (0,0421 mol) FeCl₃.6H₂O dan 5,82634 gram (0,021 mol) FeSO₄.7H₂O. Hidroksiapatit ditambahkan ke dalam campuran tersebut pada suhu 80°C dan diaduk selama 10 menit. Kemudian campuran larutan Fe dan hidroksiapatit (HAp) dimasukkan kedalam larutan NaOH (20,0048 gram, 300 mL aqua dm) dalam suhu 100°C sambil diaduk selama 180 menit atau 3 jam, sehingga diperoleh secara sempurna komposit endapan berwarna hitam. Komposit yang terbentuk dicuci dan dinetralkan dengan aqua dm hingga pH sama dengan pH air untuk membilas, lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 70°C selama 10 jam.

Uji Adsorpsi

Sebanyak masing-masing 0,05 gram HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄ dikontakkan dengan 50 mL larutan ion timbal(II) dengan konsentrasi 20 ppm; 40 ppm; 60 ppm; 80 ppm; 100 ppm; 120 ppm dan 140 ppm dengan menggunakan *shaker* selama 50 menit dalam suhu ruang yaitu 28°C. Larutan tersebut disaring dan filtrat diuji menggunakan AAS dengan panjang gelombang maksimal 283 nm untuk mengetahui konsentrasi ion timbal(II) yang teradsorpsi. Persen ion yang teradsorpsi oleh HAp dan kompositnya dapat dihitung menggunakan persamaan (1) dan (2) untuk mendapatkan nilai kapasitas dan efisiensi adsorpsinya [6].

$$R(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_1} \right) \times 100\%$$

(1)

$$q_e = \left(\frac{C_1 - C_2}{w} \right) \times V \quad (2)$$

dengan,

q_e : Kapasitas adsorpsi (mg/g)

$R(\%)$: Efisiensi adsorpsi (ppm)

C_1 : Konsentrasi awal logam (ppm)

C_2 : Konsentrasi logam setelah diadsorpsi (ppm)

W : Massa adsorben (g)

V : Volume adsorbat (L)

Karakterisasi

Karakterisasi yang dilakukan meliputi karakterisasi analisis gugus fungsi menggunakan FTIR, analisis morfologi dengan menggunakan SEM, identifikasi komposisi unsur Ca/P dengan menggunakan SEM-EDX, dan analisis fasa, kristal serta komposisi senyawa dengan XRD.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi Hidroksiapatit

Limbah tulang kambing yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah tulang kambing bagian paha (balung). Bagian tulang paha (balung) merupakan bentuk tulang yang paling padat sehingga kandungan mineral yang terdapat didalamnya akan cenderung lebih banyak dan lebih murni dibandingkan dengan bagian tulang lainnya.

Pada proses isolasi hidroksiapatit (HAp), diawali dengan tulang dibersihkan dari sum-sum, daging dan lemak yang masih menempel pada tulang dengan direndam oleh detergen kemudian dibilas dengan aquades. Fungsi dari perendaman untuk menghilangkan minyak dan bau pada tulang, karena pada proses ini terjadi reaksi saponifikasi dimana adanya lemak yang terhidrolisis oleh basa [9].

Jika dilihat pada **Gambar 1**, tulang kambing sebelum dikalsinasi berwarna kekuningan, hal ini menandakan bahwa tulang tersebut masih terkandung material organik. Setelah melalui proses pemotongan, pencucian dan pengeringan, tulang kambing kemudian dikalsinasi di dalam furnace selama 4 jam dengan suhu 1000°C. Panas pada kalsinasi diperlukan untuk memutus ikatan kimia karena ikatan kimia akan menjadi renggang dan pada suhu tertentu dimana atom-atom yang berikatan akan bergerak bebas sehingga akan terjadi terputusnya ikatan kimia [10]. Berat tulang kambing sebelum dan sesudah kalsinasi dapat dilihat pada **Tabel 1**.



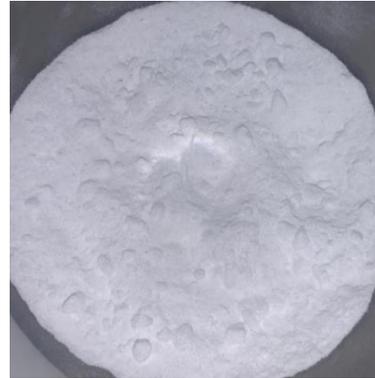
Gambar 1 Tulang kambing setelah dipotong, dibersihkan dan dikeringkan.

Tabel 1 Berat tulang kambing sebelum dan sesudah kalsinasi.

Suhu Kalsinasi (°C)	Berat Tulang Sebelum Kalsinasi (gram)	Berat Tulang Sesudah Kalsinasi (gram)	Massa yang hilang (gram)	Rendemen (%)
1000	310,73	126,28	184,45	59.36

Tulang Kambing yang telah dikalsinasi mengalami penyusutan massa dan perubahan warna. Penyusutan massa yang terjadi menunjukkan adanya pelepasan unsur pengisi seperti gas CO₂, H₂O, dan bahan organik yang terdapat dalam tulang kambing. Sedangkan perubahan warna yang terjadi disebabkan karena perubahan komposisi unsur pengisi pada saat proses kalsinasi berlangsung. Tulang kambing yang dihasilkan pada kalsinasi suhu 1000°C adalah putih terang. Warna putih terang ini terjadi karena pada kalsinasi suhu 1000°C tulang kambing mulai terdekomposisi menjadi fasa Hidroksiapatit (HAp). Tulang kambing hasil kalsinasi kemudian digerus dan diayak

menggunakan ayakan berukuran 100 mesh. Tujuan dilakukan pengayakan untuk memperoleh ukuran partikel yang lebih kecil dan homogen sehingga luas permukaannya semakin besar pada saat adsorpsi nanti.



Gambar 2 Tulang kambing hasil kalsinasi proses penggerusan dan pengayakan.

Sintesis Komposit HAp/Fe₃O₄

Dalam sintesis komposit HAp/Fe₃O₄ digunakan metode deposisi kimia, hal ini karena metode yang digunakan termasuk metode yang sederhana juga proses pengikatan terjadi pada saat garam besi berupa larutan sehingga lebih mudah terikat (secara fisik) pada hidroksiapatit [6]. Pengkompositan HAp dengan Fe₃O₄ dilakukan dengan perbandingan mol masing-masing 1:1 dikarenakan hasil yang akan didapat akan memiliki momen magnet yang tinggi [11].

Komposit dibuat dengan mencampurkan hidroksiapatit dengan larutan besi yang terdiri atas FeCl₃.6H₂O sebagai sumber Fe³⁺ dan FeSO₄.7H₂O sebagai sumber Fe²⁺. FeCl₃.6H₂O dipilih sebagai sumber Fe³⁺ dan FeSO₄.7H₂O sebagai sumber Fe²⁺ karena keduanya mudah larut dalam air. Selain itu, larutan FeCl₃ dan FeSO₄ merupakan larutan elektrolit kuat, dimana zat terlarut dapat larut dengan sempurna membentuk ion-ion sehingga reaksi pembentukan Fe₃O₄ dapat berlangsung dengan baik.

Hidroksiapatit (HAp) ditambahkan ke dalam campuran tersebut pada suhu 80°C dan diaduk selama 10 menit dihasilkan larutan berwarna jingga kecoklatan. Kemudian campuran larutan besi dan hidroksiapatit (HAp) dimasukan kedalam larutan NaOH sebagai prekursor pengendap dalam suhu 100°C sambil diaduk selama 180 menit atau 3 jam. Pada saat memasukan campuran larutan besi dan HAp kedalam NaOH dihasilkan secara spontan endapan

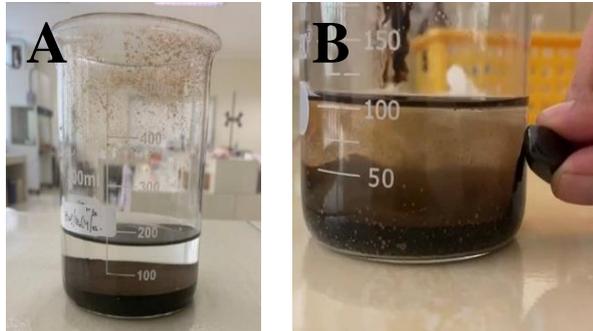
berwarna hitam yang menandakan bahwa magnetit (Fe_3O_4) sudah terbentuk.

Suhu berpengaruh sangat penting dalam pembuatan komposit. Pembuatan dengan suhu 100°C akan mempercepat reaksi dalam pembentukan magnetit, dimana akan terbentuk endapan hitam secara spontan. Suhu yang lebih tinggi memberikan energi kinetik yang cukup untuk melampaui ambang energi aktivasi dan mempercepat laju reaksi [12].

Reaksi yang menggambarkan pembentukan magnetit (Fe_3O_4) dengan metode deposisi dituliskan sebagai:



Terbentuknya komposit HAp/ Fe_3O_4 secara kualitatif dicirikan dengan partikel berwarna hitam yang dapat berinteraksi dengan medan magnet seperti yang terlihat pada **Gambar 3**. Endapan komposit berwarna hitam ini memiliki sifat tidak larut dalam air dan juga dapat tertarik jika didekatkan dengan medan magnet eksternal. Hal ini menunjukkan bahwa endapan berwarna hitam yang dihasilkan dalam penelitian ini mengandung magnetit (Fe_3O_4).



Gambar 3 Tulang kambing hasil kalsinasi proses penggerusan dan pengayakan.

Endapan komposit yang didapat setelah dipisahkan dengan penyaringan, kemudian dilakukan pencucian dengan aqua dm untuk menghilangkan pengotor berupa ion Cl^- dan SO_4^{2-} . Pencucian untuk menghilangkan ion Cl^- dan SO_4^{2-} hanya perlu menggunakan aqua dm atau air. Selain itu pencucian juga berfungsi untuk menetralkan pH agar sama dengan air pencucinya yaitu 6-7.

Endapan komposit setelah pencucian dikeringkan dalam oven dengan suhu 70°C selama 10 jam. Pengeringan dengan suhu tidak lebih dari 100°C bertujuan untuk menjaga sifat dari keferomagnetitan komposit karena pada rentang suhu $100-600^\circ\text{C}$ kemungkinan terjadinya oksidasi atau perubahan fasa kristal dari magnetit menjadi

hematit, yang merupakan bentuk yang kurang magnetis atau bahkan tidak magnetis sama sekali [13]. Rendemen hasil akhir dari komposit HAp/ Fe_3O_4 yang dapat sebesar 98,72%. Hasil akhir komposit HAp/ Fe_3O_4 dapat dilihat pada **Gambar 4**.



Gambar 4 Hasil akhir komposit HAp/ Fe_3O_4 .

Karakterisasi HAp dan Komposit Fe_3O_4

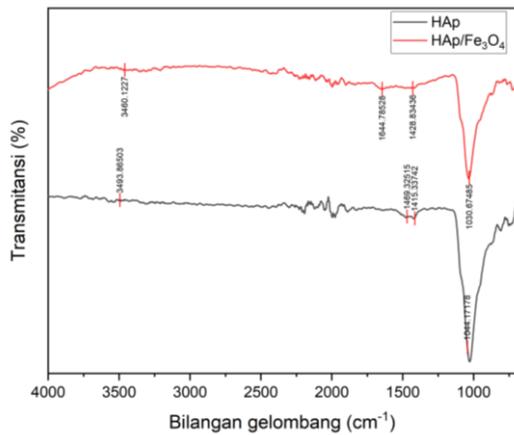
Hidroksiapatit (HAp) dan komposit HAp/ Fe_3O_4 yang telah diperoleh selanjutnya dilakukan karakterisasi agar dapat mengetahui informasi lebih lanjut terkait komposit yang dibuat.

Karakterisasi FTIR

Keberhasilan isolasi hidroksiapatit dan sintesis komposit HAp/ Fe_3O_4 pada penelitian ini dapat ditinjau dengan menggunakan spektrum *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel. Analisis FTIR dari HAp yang dihasilkan dari tulang kambing dan komposit HAp/ Fe_3O_4 ditunjukkan pada **Gambar 5**.

Dalam analisis FTIR komposit HAp dan HAp/ Fe_3O_4 , menunjukkan pita serapan O-H dari gugus OH^- (hidroksil), gugus PO_4^{3-} (posfat) ditunjukkan oleh adanya vibrasi P-O, dan gugus CO_3^{2-} . Munculnya pita serapan gugus OH dan PO_4^{3-} menunjukkan bahwa telah terbentuk kristal hidroksiapatit. Untuk perbedaan dari spektrum gelombang HAp dan HAp/ Fe_3O_4 ditandai dengan terdapatnya gugus O-H hidrasi dengan vibrasi H-O-H terdeteksi pada bilangan gelombang $1644,78\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp/ Fe_3O_4 . Gugus O-H hidrasi atau O-H tekuk ini didapatkan karena dalam pembuatan komposit dilibatkan medium air hal ini merupakan salah satu penyebab hadirnya gugus O-H hidrasi pada komposit HAp/ Fe_3O_4 . Data

selengkapnya mengenai data gelombang dapat dilihat melalui **Tabel 2**.



Gambar 5 Spektrum FTIR dari HAp hasil kalsinasi dan HAp/Fe₃O₄ hasil sintesis.

Bilangan gelombang pada masing-masing gugus fungsi hidroksiapatit (HAp) mengalami pergeseran pada komposit HAp/Fe₃O₄. Hal ini menunjukkan pada spektra FTIR bahwa pengkompositan terjadi interaksi antara magnetit dan hidroksiapatit. Pada semestinya gugus Fe-O akan terdeteksi pada komposit HAp/Fe₃O₄, namun pada nyatanya pada sampel komposit HAp/Fe₃O₄ yang disintesis tidak terdeteksi oleh FTIR hal ini bisa terjadi karena, instrumen FTIR memiliki resolusi yang terbatas, terutama dalam rentang frekuensi yang lebih rendah. Gugus Fe-O pada Fe₃O₄ memiliki frekuensi getaran yang lebih rendah, dan jika resolusi instrumen tidak cukup tinggi, maka puncak-puncak terkait gugus Fe-O mungkin tidak dapat terpisahkan atau tidak terbaca secara jelas dalam spektrum FTIR

Tabel 2 Spektrum hasil FTIR hidroksiapatit dan komposit HAp/Fe₃O₄.

Dugaan Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang Referensi (cm ⁻¹)	Bilangan Gelombang pada HAp (cm ⁻¹)	Bilangan Gelombang pada HAp/Fe ₃ O ₄ (cm ⁻¹)
PO ₄ ³⁻	630 dan 1000-1150	1044,17	1030,674
O-H	3400-3500	3493,86	3460,12
CO ₃ ²⁻	1400-1700	1415,34 dan 1469,32	1428,83
H-O-H	1600-1650	-	1644,78
Fe-O	400-500	-	-

Karakterisasi XRD

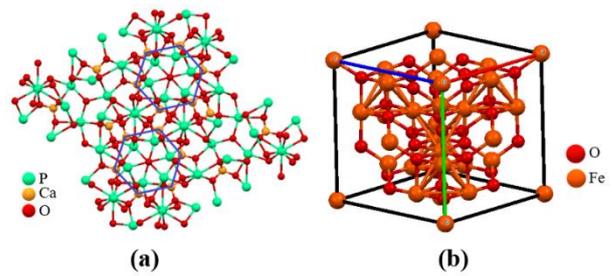
Tujuan dari pengujian XRD yaitu untuk menentukan atau memastikan suatu senyawa anorganik serta struktur kristalnya, penentuannya berdasarkan dari material yang akan dibandingkan nilai 2θ hasil pengujian dengan nilai literatur standar. Pada penelitian ini digunakan standar literatur untuk fasa HAp adalah ICSD 01-084-1998 sedangkan untuk fasa Fe₃O₄ adalah ICSD 00-001-1111. Analisis XRD ini dilakukan pada adsorben HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄. Untuk spektrum hasil analisis XRD dapat dilihat pada **Gambar 6**.

Berdasarkan identifikasi dari pencocokan data diperoleh puncak-puncak difraksi pada sudut 2θ. Pola difraksi yang terbentuk untuk intensitas maksimum yang mewakili hidroksiapatit (HAp) adalah pada sudut 2θ = 31,90° yang sesuai dengan indeks miller (121). Dari difraktogram tersebut dapat dinyatakan bahwa benar hidroksiapatit (HAp) yang terbentuk. Sedangkan Pola difraksi yang terbentuk untuk intensitas maksimum yang mewakili Fe₃O₄ adalah pada sudut 2θ = 35,51° yang sesuai dengan indeks miller (311). Hal tersebut menandakan bahwa komposit yang telah disintesis pada percobaan tersebut merupakan komposit HAp/Fe₃O₄. Data dari persamaan puncak adsorben dengan standarnya dapat dilihat pada **Tabel 3**.

Tabel 3 Spektrum puncak 2θ HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄.

Mineral	Puncak Khas 2θ Standar (°)	Puncak 2θ (°)	Indeks Miller	Intesitas (%)
Hidroksiapatit (HAp)	26,90	26,96	002	36
	31,79	31,90	121	100
	32,21	32,21	112	53,3
	33,01	32,92	300	61,5
	39,82	39,82	310	21,5
	46,73	46,73	222	28,3
	49,52	49,62	123	31,1
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	30,10	30,10	220	29,5
	35,41	35,51	311	100
	62,73	63,00	440	34,1

Pada analisis data XRD ini pun menghasilkan 2 fasa. Fasa 1 terbentuk fase hidroksiapatit dengan grup ruang P63/m dengan sistem kristal heksagonal, sel satuan sebesar $a = b = 9,417 \text{ \AA}$ dan c sebesar $6,609 \text{ \AA}$. Pada fasa 2 telah berhasil terbentuk fase magnetit dengan grup ruang Fd-3m dengan sistem kristal kubik yang memiliki nilai sel satuan sebesar $a = b = c = 8,339 \text{ \AA}$. Struktur kristal dari HAp juga Fe_3O_4 dapat dilihat pada **Gambar 7**.



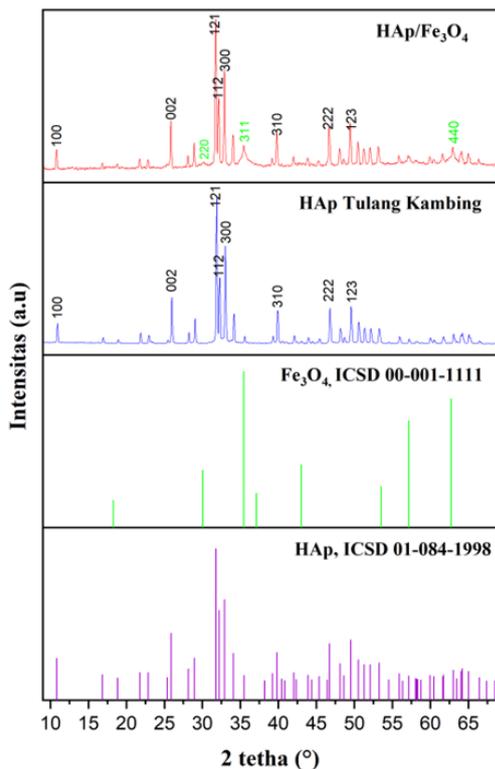
Gambar 7 Struktur kristal (a) hidroksiapatit dan (b) magnetit.

Karakterisasi SEM

Analisis SEM dilakukan dengan pengambilan gambar morfologi permukaan sampel yang telah dilapisi oleh unsur emas. Pelapisan dengan unsur emas dilakukan sebagai syarat analisis untuk memberikan konduktivitas pada permukaan sampel yang disinari elektron. Pengambilan gambar dilakukan dengan perbesaran 3000x dan 10.000x dengan tegangan 7 kV dan dengan ukuran skala partikel $10 \mu\text{m}$ atau 10.000 nm . Hasil foto morfologi permukaan hidroksiapatit dan komposit HAp/ Fe_3O_4 dapat dilihat pada **Gambar 8**.

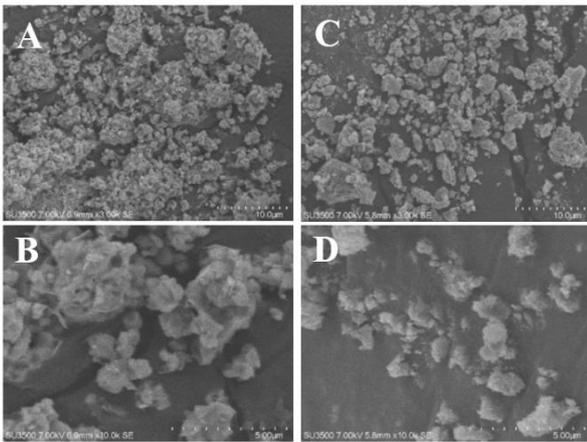
Morfologi permukaan pada **Gambar 8 (a) dan (b)** menunjukkan bahwa hidroksiapatit (HAp) dan komposit HAp/ Fe_3O_4 yang telah disintesis tidak terlihat perbedaan yang terlalu signifikan, keduanya tampak tersusun oleh bentuk granular/padat (aglomerasi) dari partikel dengan diameter HAp berkisar $869,315 \text{ nm}$ dan HAp/ Fe_3O_4 berkisar $784,308 \text{ nm}$ dengan polidispersitas masing-masing sebesar 0,26% untuk HAp dan 0,21% untuk komposit HAp/ Fe_3O_4 .

Polidispersitas mengukur seberapa heterogen atau homogen distribusi tersebut. Jika presentase polidispersitas kurang dari 0,5% maka semakin seragam distribusi ukuran partikelnya [15]. Dalam penelitian ini, polidispersitas sebesar 0,26% dan 0,21% menunjukkan bahwa partikel-partikel dalam sampel memiliki ukuran cenderung homogen atau serupa. Distribusi ukuran yang sangat seragam seperti ini sering diinginkan dalam banyak aplikasi, karena memungkinkan kontrol yang lebih baik terhadap sifat dan kinerja material.



Gambar 6 Spektrum XRD dari HAp dan HAp/ Fe_3O_4 .

Selain menganalisis hasil dari kelimpahan senyawa dengan sudut difraksi 2θ dan struktur kristal, pada XRD dianalisis juga ukuran kristal serta persen kristalinitasnya. Pada penelitian ini didapatkan ukuran kristal dan persentase kristalinitas. Ukuran kristal komposit HAp/ Fe_3O_4 yang didapat sebesar $255,540 \text{ nm}$ dan HAp tunggal sebesar $226,521 \text{ nm}$, serta persentase kristalinitas komposit HAp/ Fe_3O_4 sebesar 59,24% dan HAp tunggal sebesar 75,40%. Dari hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa ukuran kristal dari HAp lebih kecil dari komposit HAp/ Fe_3O_4 dan persentase kristalinitas HAp lebih besar dari komposit HAp/ Fe_3O_4 . Semakin besar persentase kristalinitas, maka semakin tinggi proporsi kristal dengan struktur teratur dalam sampel [14]. Maka proposi kristal teratur dalam HAp lebih besar dari komposit HAp/ Fe_3O_4 .



Gambar 8 Hasil karakterisasi SEM (a) hidroksiapatit perbesaran 3000x, (b) hidroksiapatit perbesaran 10.000x, (c) HAp/Fe₃O₄ perbesaran 3000x, (d) HAp/Fe₃O₄ perbesaran 10.000x.

Partikel komposit HAp/Fe₃O₄ cenderung lebih kecil daripada partikel HAp tunggal karena penambahan Fe₃O₄ ke dalam matriks HAp dapat mempengaruhi pertumbuhan dan pembentukan partikel. Interaksi antara Fe₃O₄ dan HAp pada suhu tinggi dapat mengganggu pertumbuhan kristal HAp yang normal dan menyebabkan partikel yang lebih kecil terbentuk. Penambahan Fe₃O₄ juga dapat mempengaruhi distribusi ukuran partikel dalam sistem. Interaksi antara Fe₃O₄ dan HAp dapat menyebabkan dispersi partikel yang lebih baik dan homogen, yang pada gilirannya dapat menghasilkan partikel yang lebih kecil secara keseluruhan.

Karakterisasi SEM-EDX

Selain identifikasi morfologi, dilakukan juga identifikasi kandungan mineral pada hidroksiapatit (HAp) dari tulang kambing. SEM yang dilengkapi dengan *Energy Dispersive X-ray* (EDX) dapat mengidentifikasi komposisi unsur-unsur yang terkandung pada hidroksiapatit (HAp) dari tulang kambing ini dengan berupa spektrum dan persen berat unsur.

Dari hasil identifikasi dengan EDX pada **Tabel 4** menunjukkan komposisi berat unsur yang terdapat di dalam adsorben dari tulang kambing sebagai berikut :

Tabel 4 Perolehan massa dan mol hasil analisis SEM-EDX pada HAp.

Unsur	Massa (%)	mol
O	41,03	2.564
P	18,18	0,5864
Ca	40,84	1,021

Oksigen (O) 41,03%, Posfor (P) 18,18%, dan Kalsium (Ca) 40,48%. Komposisi unsur yang teridentifikasi dari hasil karakterisasi EDX menunjukkan unsur-unsur pembentuk senyawa hidroksiapatit. Hasil uji EDX menunjukkan rasio perbandingan Ca/P sebesar 1,74. Perbandingan rasio Ca/P ini merupakan perbandingan mol stoikiometri antara atom kalsium (Ca) dan posfor (P) dalam struktur kristal hidroksiapatit.

Rasio Ca/P yang dihasilkan pada penelitian ini mendekati hasil rasio Ca/P standar yaitu 1,67 yang mendandakan senyawa yang terbentuk adalah hidroksiapatit [16]. Rasio Ca/P (kalsium/fosfor) yang lebih besar dari 1,67 pada hidroksiapatit menandakan adanya kelebihan kalsium (Ca) dibandingkan dengan fosfor (P) dalam struktur kristal hidroksiapatit. Hal tersebut dapat terjadi disebabkan komposisi kalsium (Ca) pada tulang kambing lebih banyak dalam bentuk lain dan adanya beberapa senyawa yang sudah menjadi trikalsium fosfat (TCP) pada saat proses kalsinasi berlangsung [17].

Uji Adsorpsi Terhadap Ion Logam Timbal(II)

Uji adsorpsi dilakukan dengan memasukan adsorben hidroksiapatit (HAp) dan komposit HAp/Fe₃O₄ ke dalam larutan ion logam timbal(II). Setelah dilakukan proses adsorpsi, hasil larutan dengan adsorbennya dipisahkan kemudian dilakukan pengujian dengan AAS pada filtratnya untuk menentukan konsentrasi ion logam timbal(II) yang diserap oleh masing-masing adsorben. Parameter yang digunakan untuk menentukan kandungan jumlah ion logam timbal(II) yang teradsorpsi ialah variasi konsentrasi larutan ion logam timbal(II) yaitu 20-140 ppm dengan volume larutan 50 mL dan masa adsorben yang digunakan adalah 0,05 gram [6].

Proses adsorpsi dilakukan dengan sistem *batch* dengan menggunakan alat *shaker* yang berfungsi untuk mengaduk adsorben dan adsorbat dengan waktu interaksi 50 menit dan kecepatan pengadukan 200 rpm. Proses adsorpsi dilakukan pada suhu ruang yaitu 28°C. Dengan demikian

data penyerapan ion logam timbal(II) pada hidroksiapatit dapat dilihat pada **Gambar 9**.

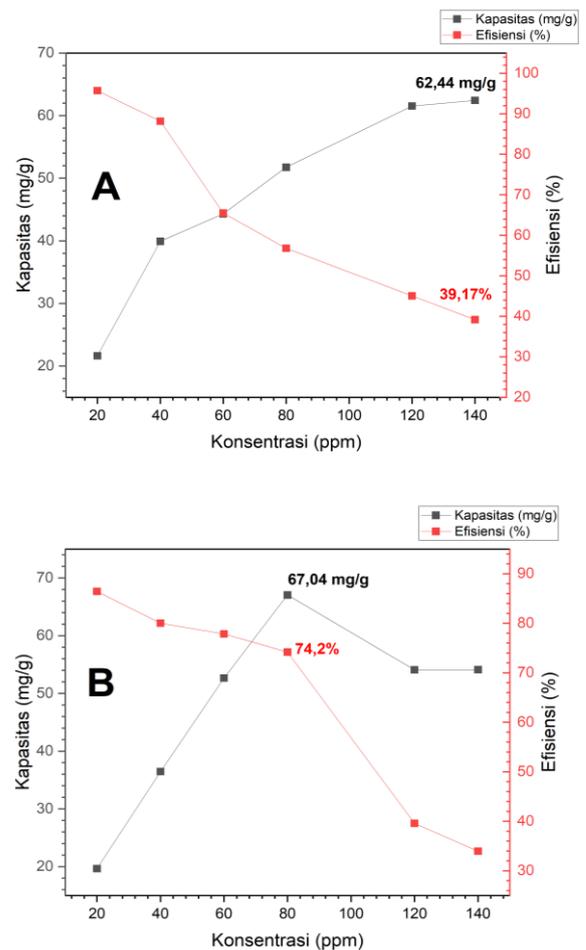
Dari **Gambar 9** dapat dilihat bahwa kapasitas adsorpsi konsentrasi 20-140 ppm semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi ion logam timbal(II). Semakin besar konsentrasi ion logam timbal(II) dalam air maka semakin besar pula kapasitas penyerapan ion logam timbal(II) oleh adsorben. **Grafik A** menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi maksimal pada adsorben HAp adalah 62,44 mg/g dan masih terus meningkat pada konsentrasi 140 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa adsorben masih dapat menyerap ion logam timbal(II) pada konsentrasi lebih besar.

Grafik B menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi dengan adsorben komposit HAp/Fe₃O₄ pada konsentrasi 20-140 ppm semakin meningkat yaitu 19.65-67.04 mg/g namun pada konsentrasi 120 ppm menurun kembali menjadi 54.08 mg/g yang mana seharusnya grafik linear konstan. Hal tersebut menunjukkan bahwa adsorben HAp/Fe₃O₄ belum mencapai titik optimum penyerapan ion logam timbal(II). Penurunan ini terjadi karena pada konsentrasi tersebut jumlah ion logam dalam larutan sudah tidak sebanding dengan jumlah partikel adsorben yang tersedia. Sehingga permukaan adsorben telah mencapai titik jenuh dan dimungkinkan akan terjadi proses desorpsi atau pelepasan kembali antara adsorben dengan adsorbat. Kemungkinan hal ini juga dapat terjadi dikarenakan kondisi dari penyerapan atau proses adsorpsi yang dilakukan kurang optimum [18].

Pada **Gambar 9** dapat dilihat juga bahwa efisiensi adsorpsi semakin menurun, hal ini disebabkan oleh adsorben yang sudah jenuh. Ketika konsentrasi adsorbat meningkat dan mencapai atau melebihi kapasitas adsorpsi maksimum maka adsorben akan menjadi jenuh. Pada saat itu, efisiensi adsorpsi akan menurun karena tidak ada lagi adsorben yang tersedia untuk menangkap lebih banyak molekul adsorbat.

Data dari kapasitas adsorpsi maksimum yang didapat didukung oleh efisiensi adsorpsi yang dihasilkan. Efisiensi pada kapasitas maksimum proses adsorpsi ion logam timbal(II) menggunakan adsorben HAp mencapai 39,17% sedangkan efisiensi penggunaan adsorben HAp/Fe₃O₄ mencapai 74,2% yang artinya bahwa adsorben HAp/Fe₃O₄ lebih banyak menyerap ion logam timbal(II) ketimbang dengan HAp itu sendiri.

Gambar 9 Kurva variasi konsentrasi terhadap



kapasitas dan efisiensi adsorpsi oleh (a) HAp dan (b) komposit HAp/Fe₃O₄.

SIMPULAN

Perbedaan karakteristik dari hidroksiapatit (HAp) tunggal dengan komposit HAp/Fe₃O₄ menunjukkan perbedaan yang signifikan antara lain, adanya spektrum bilangan gelombang gugus O-H hidrasi pada komposit HAp/Fe₃O₄, perbedaan ukuran kristal komposit HAp/Fe₃O₄ sebesar 255,540 nm dan HAp tunggal sebesar 226,521 nm, perbedaan persentase kristalinitas komposit HAp/Fe₃O₄ sebesar 59,24% dan HAp tunggal sebesar 75,40% dan perbedaan ukuran partikel HAp berkisar 869,315 nm dan komposit HAp/Fe₃O₄ berkisar 784,308 nm. Hasil karakterisasi menggunakan SEM juga menunjukkan bahwa HAp dan komposit HAp/Fe₃O₄ memiliki struktur granular/padat.

Kapasitas adsorpsi komposit HAp/Fe₃O₄ yang berasal dari tulang kambing terhadap ion logam timbal (II) adalah 67,04 mg/g yang mana lebih besar dari HAp itu sendiri yang kapasitasnya sebesar 62,44 mg/g dengan efisiensi sebesar

74,2% untuk komposit HAp/Fe₃O₄ dan 39,17% untuk HAp tunggal, menandakan bahwa komposit HAp/Fe₃O₄ mempunyai potensi kemampuan yang lebih baik untuk penyerapan ion logam timbal(II) dari HAp itu sendiri.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Ibu Vina Amalia, S.Pd., M.Si. dan Ibu Rizka Fitriyani S., S.Pd., M.Si. selaku dosen pembimbing. Terima kasih atas bimbingannya, kritik, saran, motivasi dan selalu meluangkan waktunya disela kesibukan dalam mendukung penelitian ini.

REFERENSI

- [1] S. Manahan, "Environment Chemistry," Michigan, Jewis Publisher, 1990, pp. 17-18.
- [2] N. Idaman Said, "Metodda Penghilangan Logam Berat (As, Cd, Cr, Ag, Cu,Pb, Ni dan Zn) Di Dalam Air Limbah Industri," *Jurnal Air Indonesia*, vol. 6, no. doi.org/10.29122/jai.v6i2.2464, pp. 136-148, 2010.
- [3] M. Kandah dan L. Meunier, "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 283-288, 2007.
- [4] Y. Erwanto, N. E. Suryanto dan D. Matullessy, "Ekstraksi dan Karakterisasi Gelatin Tulang Kambing Kacang Menggunakan Neutrase," *Arginimal*, vol. 8, no. 1, pp. 24-32, 2020.
- [5] D. Wahl dan J. Czernuszka, "Collagen-Hydroxyapatite Composites," *European Cell*, vol. 11, no. doi: 10.22203/eCM.v011a06, pp. 43-56, 2006.
- [6] A. Vahdat, B. Ghasemi dan M. Yousefpour, "Synthesis of hydroxyapatite and hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocomposite for removal of heavy metals," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, no. 12, pp. 2215-1532, 2019.
- [7] D. Gogoi, A. Shanmugamani, S. Rao, T. Kumar dan P. Sinha, "Studies on removal of cobalt from an alkaline waste using synthetic calcium hydroxyapatite," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, p. 337-344, 2012.
- [8] V. Amalia, E. P. Hadisantoso, D. Hidayat, R. F. Diba, M. F. Dermawan dan S. W. Tsaniyah, "Isolasi dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Tulang Hewan," *Alchemy Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 115-119, 2017.
- [9] Supriatma, A. Afuwu, E. Katarina dan S. I. Luthfi, "REAKSI SAPONIFIKASI," *Praktikum Reaksi Senyawa Organik, Universitas Tanjungpura*.
- [10] Choudhary, R, Goyal, M dan Gupta, R, "Calcination: A method for upgrading of minerals and biomass as an energy resource," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 745-758, 2017.
- [11] U. Khasanah, "Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Cangkang Telur Ayam Serta Komposit Hidroksiapatit-PEG-Fe₃O₄," *Universitas Sriwijaya*, 2018.
- [12] Libretext Chemistry, The Effect of Temperature on Reaction Rates, Libretext Chemistry, 2020.
- [13] Kazeminezhad dan S. Mosivand, "Phase Transition of Electrooxidized Magnetite to maghemite and hematite Nanoparticles Using Sintering Treatment," *Acta Phys*, vol. 5, p. 1210, 2014.
- [14] A. Monshi dan M. Foroughi, "Modified Scherrer Equation To Estimate More Accurately Nano Crystallite Size Using XRD," *World Journal Of Nano Science And Engineering*, vol. 2, pp. 154-160, 2012.
- [15] D. L. Dorset, "Electron Diffraction from Crystalline Polymers," *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, vol. 1, no. 34, 2015.
- [16] M. H. A. Shukor dan R. Singh, "Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone," *Ceramics International*, vol. 33, no. 7, pp. 1171-1177, 2007.

[17] Kamalanathan P, Ramesh S, Bang LT dan Niakan A, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor.," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 16349-16359, 2014.

[18] S. W. Tsaniah, *Isolasi Hidroksiapatit dari Tulang Kambing Sebagai Adsorben Ion Logam Cu²⁺*, Bandung: Kimia, UIN Sunan Gunung Djati Bandung, 2017.