

Tinjauan Nanokomposit Hidroksiapatit/Fe₃O₄ Sebagai Adsorben Logam Berat pada Air

VINA AMALIA^{1*}, AENUR ROIDATUN NISA¹, DAN EKO PRABOWO HADISANTOSO¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung,
Jl. A. H. Nasution No. 105 Cibiru Kota Bandung

*alamat email korespondensi: vinaamalia@uinsgd.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Kata Kunci: adsorben; hidroksiapatit; logam berat; magnetit; tinjauan.	Mengatasi problema pencemaran lingkungan perairan yang diakibatkan oleh logam berat sangat perlu dilakukan. Salah satu metode yang dapat diterapkan ialah adsorpsi. Adsorpsi dinilai sebagai proses yang efektif karena memiliki berbagai kelebihan seperti proses yang sederhana, ramah lingkungan, dan biaya operasional yang murah. Jenis adsorben yang terbuat dari material komposit lebih dapat meningkatkan daya adsorpsi adsorben dibandingkan material tunggal saja. Pada penelitian ini, dilakukan tinjauan terhadap beberapa hasil penelitian tentang nanokomposit hidroksiapatit/magnetit. Mulai dari material tunggalnya hingga material kompositnya. Aspek yang ditinjau meliputi metode, karakteristik, dan kemampuannya sebagai adsorben. Selain memberikan ringkasan, tinjauan ini dapat menjadi bahan pertimbangan untuk diterapkan pada lingkungan. Secara keseluruhan, hasil tinjauan ini menunjukkan karakteristik nanokomposit hidroksiapatit/magnetit yang berpotensi dalam mengadsorpsi logam-logam berat seperti Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cd, Sr, dan Eu.
Keywords: heavy metal; hydroxyapatite; magnetite; review	<i>Overcoming the problem of pollution of the aquatic environment caused by heavy metals is very necessary. One method that can be applied is adsorption. Adsorption is considered as an effective process because it has various advantages such as a simple process, environmentally friendly, and low operating costs. Types of adsorbents made from composite materials can increase the adsorption power of adsorbents compared to a single material. In this study, a review of several research results on hydroxyapatite / magnetite was conducted. Start from the single material to the composite material. The aspects reviewed in this study include the method, characteristics, and ability as an adsorbent. In addition to providing a summary, this review can be taken into consideration to be applied to the environment. Overall, the results of this review indicate the characteristics of hydroxyapatite / magnetite that have the potential to adsorb heavy metals such as Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cd, Sr, and Eu</i>

PENDAHULUAN

Banyaknya industri di suatu negara dapat menjadi tolok ukur kemajuan perekonomian negara tersebut. Namun, pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh industri tidak dapat dipungkiri lagi. Salah satu permasalahan yang dominan yaitu timbulnya cemaran logam berat. Logam berat dengan jumlah yang normal dapat berperan sebagai logam esensial. Namun jika kadarnya melebihi ambang batas yang telah ditetapkan, maka logam berat dapat bersifat racun bagi tubuh dan lingkungan [1].

Dalam mengatasi permasalahan tersebut, diperlukan berbagai metode untuk menurunkan kadar logam berat di lingkungan. Sejauh ini, beberapa metode penanganan logam berat telah dikembangkan. Seperti filtrasi, penguapan,

pengendapan, penukaran ion, dan adsorpsi [2]. Salah satu metode yang dinilai paling efektif ialah metode adsorpsi. Hal tersebut dikarenakan metode adsorpsi lebih sederhana dan ramah lingkungan. Terlebih lagi biaya operasionalnya yang relatif murah namun tetap memberikan hasil yang maksimal.

Jenis media penjerap 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 jerap yang dimilikinya. Sampai saat ini sudah banyak ditemukan jenis-jenis adsorben. Namun adsorben dengan harga yang lebih murah dengan daya jerap yang lebih maksimal terus dicari dan dikembangkan. Salah satunya ialah adsorben hidroksiapatit. Material hidroksiapatit sebenarnya

mudah ditemukan baik secara alami atau sintesis. Harga bahan hidroksiapatit juga tidak terlalu mahal. Begitupun dengan daya jerap yang dimilikinya. Namun setelah proses pengaplikasian, hidroksiapatit sering tersuspensi dan sulit dipisahkan dari larutannya. Selain itu, penggunaan hidroksiapatit dalam bentuk tunggal dapat menyebabkan kebutuhan bahan yang banyak. 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 dikomposisikan dengan hidroksiapatit dapat membantu agar hidroksiapatit yang tersuspensi dapat dipisahkan secara magnetis karena sifat dari magnetit yang sangat kuat kemagnetannya. Magnetit juga dapat meminimalisir dosis kebutuhan dalam proses adsorpsi. Kelebihan dari magnetit lainnya ialah sifatnya yang ramah lingkungan, murah, mudah didapatkan, dan dapat meningkatkan daya adsorpsi karena magnetit juga memiliki daya adsorpsi yang baik [3].

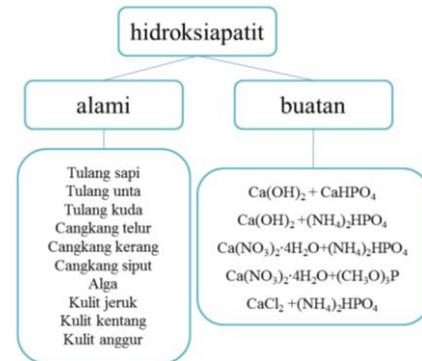
Oleh karena itu, penelitian berupa peninjauan material hidroksiapatit/magnetit perlu dilakukan untuk mempelajari karakteristik, metode sintesis, dan daya adsorpsinya sebagai adsorben. Pada penelitian ini dilakukan peninjauan secara kualitatif terhadap beberapa hasil penelitian berupa jurnal riset yang diperoleh dari berbagai media publikasi. Adapun pembahasan yang ditinjau meliputi metode sintesis, karakteristik, serta kemampuan adsorpsi yang dimiliki oleh adsorben untuk adsorpsi logam berat pada media cair.

HIDROKSIAPATIT

Metode Sintesis Hidroksiapatit

Untuk mendapatkan hidroksiapatit, hal pertama yang perlu diperhatikan ialah sumber bahan baku. Setelah mengetahui sumbernya, metode sintesis yang harus dilakukan dapat ditentukan. Pada **Gambar 1** terlihat klasifikasi sumber hidroksiapatit yang dapat diperoleh secara alami maupun buatan. Pada bahan alam, hidroksiapatit umumnya didapatkan dengan cara ekstraksi atau isolasi. Sedangkan hidroksiapatit buatan dapat diperoleh dari hasil reaksi bahan-bahan kimia. Hidroksiapatit yang diperoleh dengan cara ekstraksi sering kali tidak stoikiometri karena memungkinkan masih mengandung unsur-unsur seperti Na^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Si^{2+} , atau unsur lain

yang termasuk *trace element*. Sehingga untuk memperoleh hidroksiapatit dengan rasio Ca/P yang sesuai, umumnya proses sintesis secara kimiawi lebih disukai [4].



Gambar 1. Klasifikasi contoh sumber hidroksiapatit.

Di alam, hidroksiapatit dapat diekstraksi atau diisolasi dari berbagai jenis bahan alam. Beberapa diantaranya berasal dari tulang mamalia, cangkang, dan tanaman. Hidroksiapatit dari tulang mamalia terdapat pada tulang kambing [5], tulang unta [6], tulang sapi [7], dan tulang kuda [8]. Sedangkan jenis cangkang yang mengandung hidroksiapatit ialah cangkang telur ayam [9], cangkang kerang [10], dan cangkang siput [11]. Adapun tanaman yang dapat menghasilkan hidroksiapatit yaitu alga [12], kulit jeruk, kulit kentang dan kulit anggur [13]. Berbeda dengan hidroksiapatit dari tulang, hidroksiapatit dari cangkang dan tanaman umumnya hanya mengandung sumber kalsium berupa CaO , Ca(OH)_2 atau CaCO_3 . Sehingga diperlukan penambahan zat kimia lain sebagai sumber P, O, dan H seperti NaHPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, atau P_2O_5 [13].

Hidroksiapatit buatan atau sintetik dapat dibuat dari gabungan zat kimia yang bereaksi sempurna menghasilkan senyawa $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Zat kimia pembentuk hidroksiapatit umumnya bukan dari Ca/P/O/H dalam bentuk unsur tunggal, melainkan sudah berupa kesatuan dengan unsur lain (senyawa). Oleh karena itu, pembuatan hidroksiapatit sintetik tidak hanya mereaksikan unsur tunggal sesuai stoikiometri pada rumus molekulnya, tetapi memerlukan beberapa tahapan tambahan yang bertujuan untuk menghilangkan hasil reaksi samping. Selama 10 tahun terakhir, pembuatan hidroksiapatit sintesis umumnya memanfaatkan senyawa seperti CaCl_2 , Ca(OH)_2 , CaHPO_4 [14], $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [15], dan $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16].

Metode yang digunakan untuk sintesis hidroksiapatit cukup beragam. Selama 10 tahun terakhir, terdapat 11 jenis metode yang sering digunakan. Selain sumber bahan, jenis metode yang berbeda dapat menghasilkan rasio Ca/P hidroksiapatit yang berbeda pula. Seperti pada **Tabel 1** terlihat perbedaan nilai Ca/P berdasarkan sumber bahan dan jenis metodenya. Beberapa metode secara buatan umumnya menghasilkan rasio Ca/P yang mendekati Ca/P teoritis yakni 1,67. Namun, rasio Ca/P pada beberapa metode lainnya cukup jauh dari nilai teoritis. Hal tersebut dapat dipengaruhi oleh jenis bahan yang digunakan atau proses yang diterapkan pada metode tersebut. Semakin mendekati nilai rasio Ca/P teoritis (1,67), maka semakin stoikiometrik hidroksiapatit yang dihasilkan. Namun kemurnian hidroksiapatit tidak dapat secara mutlak ditentukan oleh nilai Ca/P saja. Melainkan diperlukan analisis lebih lanjut untuk membuktikan kemurniannya yakni analisis menggunakan instrumen seperti FTIR atau XRD.

Tabel 1. Perbandingan rasio Ca/P berdasarkan metode dan bahan baku.

Jenis metode	Bahan baku	Rasio Ca/P	Ref
Kalsinasi (ekstraksi)	Tulang kambing	1,79	[5]
	Tulang unta	1,66	[6]
	Tulang sapi	1,95	[7]
	Tulang kuda	2,13	[8]
Pengendapan	Cangkang telur ayam	1,70	[9]
<i>Solid-state</i>	Ca(OH) ₂ + CaHPO ₄	1,87	[14]
<i>Mechano-chemical</i>	Ca(OH) ₂ + CaHPO ₄	1,71	[15]
Hidrolisis	Tulang sapi	1,97	[17]
Sol-gel	(CH ₃ O) ₃ P + Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1,67	[18]
Hidrotermal	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1,71	[19]
Pirolisis	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1,67	[20]

Selain memperhatikan rasio Ca/P, metode sintesis juga bergantung pada jenis hidroksiapatit yang diinginkan. Seperti ukuran, bentuk, dan kristalinitasnya. Sayangnya, beberapa referensi yang digunakan pada tinjauan ini tidak melakukan

perbandingan metode untuk mengetahui potensinya dalam mengadsorpsi suatu logam. Sehingga penulis tidak dapat memberi tinjauan mengenai metode mana yang dapat menghasilkan daya adsorpsi yang paling baik. Beberapa jenis metode sintesis hidroksiapatit secara lengkap dapat dilihat pada **Tabel 2**.

Karakteristik Hidroksiapatit

Hidroksiapatit merupakan salah satu jenis dari kelompok mineral apatit. Apatit memiliki pola rumus kimia $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ dimana kalsium (Ca^{2+}) menempati posisi M sebagai logam kation dan fosfor (P^{5+}) menempati posisi X. Sedangkan posisi Z dapat ditempati anion-anion yang menjadikan apatit berbeda-beda jenisnya. Seperti OH untuk hidroksiapatit, F untuk *fluoroapatit*, dan Cl untuk *kloroapatit*. Oleh karena itu, rumus kimia hidroksiapatit dengan mengikuti pola tersebut ialah $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Sementara itu, secara stoikiometri, hidroksiapatit terdiri dari 40% kalsium 18,5% fosfor, dan 3,38% OH [21].

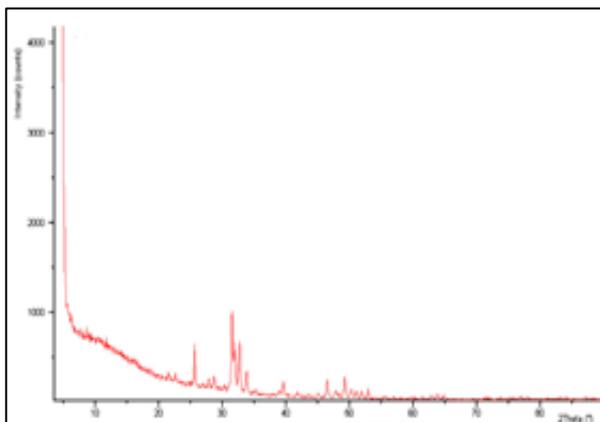
Perbandingan Ca/P pada hidroksiapatit bisa berbeda-beda, bergantung pada bahan baku dan metode sintesis yang digunakan. Mohd Pu'ad dkk merangkum beberapa hasil penelitian tentang karakteristik hidroksiapatit yang berasal dari bahan alam seperti tulang mamalia, benda laut, cangkang, alga/tanaman, hingga mineral. Dalam artikelnya, ia menyebutkan bahwa rasio Ca/P pada tiap material berbeda-beda. Mulai dari 1,29 hingga 2,13 [4]. Sedangkan Soheila Sadat dkk melakukan penelitian terhadap hidroksiapatit yang terbuat dari bahan kimia sintetik. Ia menyebutkan bahwa rasio Ca/P hidroksiapatit buatan yaitu 1,755 [8]. Nilai ini cenderung mendekati nilai Ca/P teoritis yakni 1,67.

Secara fisik, karakteristik hidroksiapatit berupa padatan serbuk putih berukuran mikro. Hidroksiapatit juga tidak memiliki bau dan bersifat stabil pada kondisi normal. Ukurannya yang kecil membuat hidroksiapatit perlu dihindarkan dari senyawa berbentuk serbuk atau yang menyerupai debu karena dapat menyebabkan kontaminasi. Selain itu, hidroksiapatit tidak kompatibel dengan bahan yang bersifat oksidator kuat. Hidroksiapatit sulit larut dalam air bahkan tidak dapat larut sama sekali pada larutan alkali. Sedangkan pada larutan asam, gugus PO_4 dan OH pada hidroksiapatit mudah bereaksi dengan H^+ sehingga mudah untuk larut [22].

Tabel 2. Karakteristik hidroksiapatit berdasarkan metode sintesis

Jenis metode	Ukuran partikel	Bentuk	Kristalinitas	Ref.
Ekstraksi/isolasi	Tidak menentu	Tidak menentu	Tidak menentu	[4]
<i>Solid-state</i>	Mikro	Bola tidak teratur	Sangat tinggi	[14]
<i>Mechanochemical</i>	Nano	Batang tidak teratur	Sangat Tinggi	[15]
Pengendapan	Nano	Lempeng, bulat, batang	Rendah	[16]
Hidrolisis	Nano	Lempeng, bulat, batang	Tinggi	[17]
Sol-gel	Nano	Bulat, batang	Tidak menentu	[18]
Hidrotermal	Nano atau mikro	Lempeng, bola, batang	Sangat tinggi	[19]
Pirolisis	Nano	Bola berpori	Tinggi	[20]
<i>Sonochemical</i>	Nano	Bulat	Tidak menentu	[25]
Pembakaran	Nano	Seperti busa	Tidak menentu	[26]
Kombinasi	Nano	Lempeng, batang	Tinggi	[27]

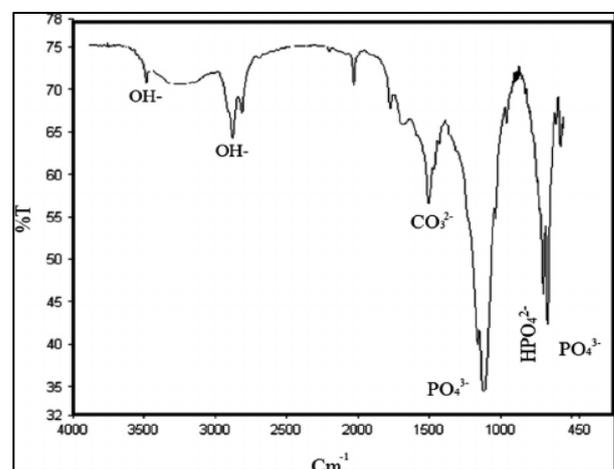
Pada **Gambar 2** terdapat pola standar XRD material hidroksiapatit [23]. Hidroksiapatit yang disintesis baik berasal dari bahan alam maupun buatan, harus memiliki pola difraksi yang serupa dengan standarnya. Puncak-puncak difraksi pada 2-Theta 27,46; 31,76; 32,18; 32,89; 34,00; 39,54; 49,00; 49,49 menunjukkan ciri khas dari hidroksiapatit. Namun, beberapa sampel hidroksiapatit memiliki besar puncak yang berbeda-beda. Hal tersebut menunjukkan bahwa kristalinitas dari hidroksiapatit juga berbeda-beda. Faktor yang menyebabkan terjadinya perbedaan tersebut bisa dari bahan baku yang digunakan atau metode sintesis yang diterapkan.



Gambar 2. Pola XRD standar hidroksiapatit [23].

Di sisi lain, spektrum FTIR hidroksiapatit yang disintesis juga harus memiliki kemiripan dengan spektrum standar FTIR seperti pada **Gambar 3** [24]. Hal tersebut sesuai dengan ciri khas puncak yang menunjukkan adanya gugus C=O, PO₄, maupun OH pada panjang gelombang 1632 cm⁻¹, 1044 cm⁻¹, dan 3436 cm⁻¹ secara berturut-turut. Apabila terdapat puncak lain selain puncak khas hidroksiapatit tersebut, maka

memungkinkan bahwa material yang dikarakterisasi mengandung unsur lain.



Gambar 3. Spektrum FTIR standar hidroksiapatit [24].

Bagi sebuah adsorben, morfologi, kristalinitas dan juga ukuran partikel memiliki peranan yang penting. Ketiga karakter tersebut dapat menentukan kemampuan hidroksiapatit dalam menarik logam berat. Adapun jenis morfologi, kristalinitas dan ukuran partikel hidroksiapatit dari karakterisasi menggunakan SEM, TEM atau FESEM berbeda-beda. Hal tersebut bergantung pada sumber bahan dan metode yang digunakan dalam pembuatannya. Menurut hasil tinjauan Mohd Pu'ad dkk, mereka menuliskan bahwa ukuran partikel hidroksiapatit yang berasal dari tulang mamalia 20-900 nm, dari cangkang 5nm-10,4µm, dari alga/tumbuhan 50-500 nm, dan mineral 7,4-68,5 nm [4]. Sedangkan hidroksiapatit yang berasal dari bahan buatan yang dikatakan oleh Soheila dkk adalah 20-40 nm [8]. Namun, nilai tersebut terkadang berubah karena pengaruh metode sintesis, pH, suhu, dan faktor lainnya. Semakin kecil ukuran partikel adsorben

menunjukkan banyaknya luas permukaan adsorben sehingga jumlah logam berat yang menempel pada adsorben pun semakin banyak.

Beberapa karakteristik hidroksiapatit berdasarkan metode sintesisnya dapat dilihat pada **Tabel 2**. Dari tabel tersebut, kita dapat menentukan metode yang sesuai dengan keinginan kita. Misalnya jika kita menginginkan hidroksiapatit dengan ukuran partikel mikro, maka jenis metode yang dapat kita pilih sebaiknya ialah metode *solid-state*. Sedangkan apabila kita menginginkan hidroksiapatit dengan kristalinitas yang sangat tinggi kita dapat memilih metode *solid-state* atau metode *mechanochemical* sebagai metode sintesis.

Aplikasi Hidroksiapatit Sebagai Adsorben

Manfaat hidroksiapatit dalam kehidupan cukup beragam. Bahkan hidroksiapatit dikenal sebagai material multifungsi. Mulai dari bidang medis hingga bidang lingkungan. Di bidang lingkungan, kemampuannya sebagai adsorben juga tidak diragukan. Berbagai materi pencemar lingkungan dapat terjerap dengan baik oleh hidroksiapatit. Salah satu diantaranya ialah logam berat. Beberapa jenis logam berat yang telah dilakukan penelitian selama 10 tahun terakhir yaitu La^{3+} , Eu^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , dan Cd^{2+} [16], [28], [29].

Besarnya daya adsorpsi hidroksiapatit dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor. Diantaranya ialah dosis adsorben, pH, suhu, dan waktu kontak terhadap adsorbat. Pada **Tabel 3** dapat dilihat data

daya adsorpsi hidroksiapatit terhadap beberapa jenis logam berat beserta keterangan dosis, pH, suhu dan waktu kontak. Selain itu, jenis logam yang diadsorpsi juga dapat menyebabkan perbedaan daya adsorpsi karena setiap logam memiliki kemampuan berikatan yang berbeda-beda. Misalnya pada logam Cd dan Zn dengan kondisi yang sama, efisiensi adsorpsinya berbeda Hidroksiapatit cenderung lebih mengadsorpsi logam Zn dibandingkan logam Cd. Jika dilihat pada tabel periodik unsur, dalam satu periode logam Cd berada di bawah logam Zn. Menurut sifat keperiodikan unsur, dalam satu periode elektronegatifitas semakin ke bawah semakin menurun. Artinya, unsur Cd memiliki

keelektronegatifan lebih rendah dibandingkan unsur Zn. Hal tersebut memungkinkan bahwa proses adsorpsi yang terjadi melibatkan peristiwa tarik-menarik elektron oleh unsur logam terhadap permukaan adsorben. Selain itu, jenis muatan pada logam juga dapat mempengaruhi daya adsorpsi hidroksiapatit. Ion logam yang memiliki muatan $2+$ dapat memungkinkan lebih mudah teradsorpsi oleh hidroksiapatit. Hal tersebut disebabkan karena proses adsorpsi yang terjadi biasanya melibatkan mekanisme pertukaran ion. Karena ion Ca pada hidroksiapatit memiliki muatan $2+$ maka ia akan mudah bertukar dengan ion-ion yang juga memiliki muatan yang sama yaitu muatan $2+$. Agar analisa ini lebih akurat, sebaiknya dilakukan analisis secara khusus untuk mengetahui pengaruh muatan ion terhadap daya adsorpsi hidroksiapatit.

Tabel 3. Daya adsorpsi hidroksiapatit terhadap logam berat.

Jenis logam	Dosis ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	Suhu($^{\circ}\text{C}$)	Waktu	Daya adsorpsi	Ref
La^{3+}	1	6	25	5 menit	0,25 mg/g	[16]
Eu^{3+}	1	6	25	5 menit	0,94 mg/g	[16]
Cu^{2+}	1,25	6	10-50	90 menit	83,22%	[28]
Cd^{2+}	1	5	20	30 menit	2784,8 mg/g	[29]
Pb^{2+}	1	5	20	30 menit	3289 mg/g	[29]
Zn^{2+}	1	5	20	30 menit	3150 mg/g	[29]
Ni^{2+}	1	5	20	30 menit	3061,6 mg/g	[29]

MAGNETIT

Metode Sintesis Magnetit

Seperti halnya hidroksiapatit, magnetit juga dapat diperoleh dari alam maupun buatan. Magnetit yang berasal dari alam berupa mineral bijih besi. Karena sifat kemagnetannya yang tinggi, magnetit sangat mudah dibedakan dengan oksida besi

lainnya. Sehingga dapat dengan mudah diisolasi atau dipisahkan. Sedangkan magnetit sintetik, umumnya dibuat dari pencampuran bahan-bahan kimia dan dilanjutkan dengan proses pemurnian.

Beberapa metode yang dominan digunakan untuk sintesis magnetit selama 10 tahun terakhir yaitu:

Metode Kopresipitasi

Metode ini adalah metode yang paling sering digunakan. Selain prosedurnya yang sederhana, metode ini juga ramah lingkungan. Adapun pada prinsipnya metode ini mereaksikan garam Fe^{2+} dengan Fe^{3+} (1:2) pada suasana basa sehingga membentuk endapan magnetit (Fe_3O_4). Jenis basa yang digunakan biasanya NaOH atau NH_4OH . Kemudian tahap pemurnian magnetit cukup dengan filtrasi, pencucian, dan pengeringan [30].

Metode hidrotermal

Metode ini termasuk metode yang sederhana dengan bahan baku yang murah. Meski memerlukan suhu yang cukup tinggi ($\pm 200^\circ\text{C}$), metode ini ramah lingkungan karena menggunakan reaktor tertutup (autoklaf). Adapun bahan yang digunakan pada metode ini ialah $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etilen glikol, natrium asetat dan polietilen glikol-200 [31].

Metode sol-gel

Metode sol-gel termasuk metode yang sering digunakan. Selain biaya operasionalnya murah, metode ini juga dikenal memiliki kehomogenan dan kemurnian yang tinggi dibanding metode lainnya. Metode ini memerlukan bahan seperti $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan etilen glikol yang kemudian dicampurkan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu ruang. Campuran sol berwarna cokelat yang terbentuk kemudian dipanaskan pada 80°C dan didiamkan selama 1 jam pada suhu ruang. Terakhir, gel kering dianil (diberi perlakuan panas) pada 400°C selama 8 jam dan membentuk magnetit [32].

Metode Sonochemical

Metode *sonochemical* memiliki kelebihan penggunaan bahan yang minim. Bahan yang digunakan hanya FeCl_2 dan amonia. Waktu yang diperlukan untuk sintesis juga cukup singkat. Yang menjadi ciri khas dari metode ini ialah pemanfaatan gelombang ultrasonik untuk menyempurnakan proses sintesis [33].

Pada **Tabel 4** terdapat jenis metode dan bahan baku pembuatan magnetit. Dari keempat metode tersebut, metode yang sering digunakan ialah metode kopresipitasi. Hal tersebut disebabkan karena adanya kelebihan pada metode kopresipitasi

yakni prosedur yang sederhana, waktu pengerjaan yang singkat, dan biaya operasional yang relatif murah. Dengan metode kopresipitasi, hasil sintesis yang diperoleh cenderung berhasil dan lebih murni. Sedangkan metode lainnya lebih mudah mengalami kegagalan karena faktor suhu, waktu maupun alat yang digunakan. Selain keempat metode tersebut, terdapat metode sintesis lainnya yaitu mikroemulsi, pirolisis, elektrodeposisi, dan metode poliol [34]. Namun metode-metode tersebut jarang digunakan karena prosedurnya yang lebih rumit. Sayangnya, penulis tidak mendapatkan referensi penelitian yang melakukan perbandingan metode untuk mengetahui kualitas adsorpsi yang dihasilkan. Sehingga penulis tidak dapat menentukan metode mana yang memiliki daya adsorpsi lebih baik.

Tabel 4. Metode dan bahan baku sintesis magnetit.

No.	Metode sintesis	Bahan Baku	Referensi
1.	Kopresipitasi	Garam Fe^{2+} Garam Fe^{3+}	[30]
2.	Hidrotermal	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etilen glikol natrium asetat PEG200	[31]
3.	Sol-gel	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Etilen glikol	[32]
4.	<i>Sonochemical</i>	FeCl_2 Amonia	[33]

Pemilihan metode sintesis umumnya juga disesuaikan dengan *budget* dan ketersediaan alat serta bahan baku. Namun, beberapa peneliti memilih metode berdasarkan karakteristik dari hasil yang diperoleh. Seperti pada **Tabel 5** dimana setiap metode menghasilkan magnetit dengan karakter yang berbeda-beda.

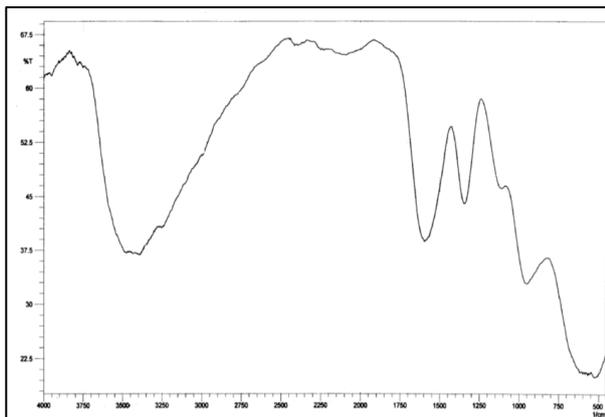
Karakteristik Magnetit

Magnetit memiliki wujud fisik berupa padatan berwarna hitam. Magnetit juga tidak memiliki bau yang khas. Pada kondisi yang normal, magnetit bersifat sangat stabil. Namun jika berada di dekat zat oksidator kuat atau berada di area dengan suhu melebihi 80°C , kestabilan magnetit akan terganggu atau bahkan menjadi rusak.

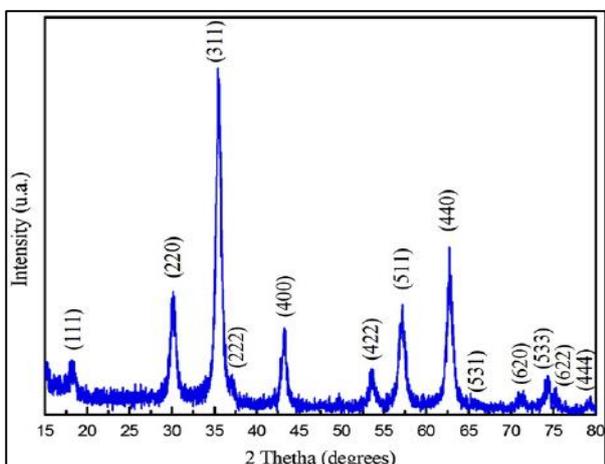
Karakteristik magnetit umumnya dipengaruhi oleh metode sintesis yang digunakan. Bahkan meskipun menggunakan metode yang sama, faktor pH, suhu, atau jenis bahan baku dapat

mempengaruhi karakteristik dari magnetit. Meski demikian, spektrum FTIR dan pola difraksi XRD magnetit tetap sama, yakni mengacu pada spektrum standar FTIR seperti pada **Gambar 4** dan pola standar XRD pada **Gambar 5** [35], [36].

Sampel dengan spektrum FTIR yang berbeda jauh dengan spektrum IR standar, tidak dapat disebut sebagai magnetit murni. Apabila terdapat puncak tambahan pada panjang gelombang lain, maka dapat memungkinkan adanya gugus fungsi lain sehingga dapat dikatakan bahwa sampel tersebut bukan magnetit yang murni. Sedangkan pada XRD, puncak standar magnetit berada pada 2-Theta 30,5; 35,9; 37,0; 43,5; 53,6; 57,3; dan 63,1 derajat. Munculnya puncak yang berbeda dengan standar juga mengindikasikan adanya unsur lain dalam sampel. Namun, apabila terdapat puncak pada 2-Theta yang sama tetapi memiliki lebar puncak yang berbeda-beda, hal tersebut menunjukkan perbedaan sifat kristalinitas magnetit. Semakin lebar puncak maka semakin kecil nilai kristalinitasnya.



Gambar 4. Spektrum FTIR standar magnetit [35].



Gambar 5. Pola XRD standar magnetit [36].

Karakterisasi magnetit menggunakan instrumen SEM, TEM atau FESEM dapat menunjukkan morfologi, bentuk, hingga ukuran partikelnya. Jenis metode yang digunakan dalam proses sintesis magnetit dapat mempengaruhi hasil magnetit yang diperoleh. Meskipun pada umumnya magnetit memiliki ukuran nano. Dalam proses adsorpsi, ukuran nano tersebut menyebabkan magnetit memiliki daya adsorpsi yang baik. Semakin kecil ukuran partikel, maka semakin besar luas permukaan yang dimilikinya. Sehingga adsorbat memiliki ruang yang banyak untuk menempel pada adsorben.

Berdasarkan metodenya, **Tabel 5** menunjukkan perbedaan hasil sintesis magnetit. Dari perbedaan tersebut, kita dapat menentukan metode sintesis yang sesuai dengan karakteristik magnetit yang diperlukan. Apabila kita memerlukan magnetit dengan kristalinitas yang rendah, maka metode yang dapat kita pilih yaitu metode hidrotermal. Sebaliknya, jika kita menginginkan kristalinitas magnetit yang tinggi maka kita dapat memilih di antara metode kopresipitasi, sol-gel, atau sonochemical. Meskipun di sisi lain, harga operasional dan ketersediaan alat bahan dapat juga menjadi bahan pertimbangan dalam pemilihan metode.

Aplikasi Magnetit Sebagai Adsorben

Aplikasi dari material magnetit cukup beragam. Beberapa diantaranya ialah sebagai katalis, analisis makanan, sains medis, dan penanganan limbah [34]. Sebagai penanganan limbah, magnetit dapat dimanfaatkan sebagai adsorben. Berbagai adsorbat dapat dijerapnya termasuk logam berat. Jenis logam berat yang dapat diadsorpsi oleh magnetit dapat dilihat pada **Tabel 6**. Daya adsorpsi suatu adsorben tidak hanya dipengaruhi oleh karakteristik dari adsorben tersebut. Kondisi pada saat pengaplikasian sebagai adsorben sangat mempengaruhinya. Seperti dosis adsorben, pH larutan, suhu larutan, dan juga waktu kontak antara adsorben dengan adsorbat. Oleh karena itu, umumnya dilakukan variasi kondisi agar diketahui kondisi optimum adsorben dalam adsorpsi.

Selain kondisi adsorpsi, jenis logam yang dijadikan adsorbat juga dapat mempengaruhi daya adsorpsi adsorben. Biasanya logam dengan tingkat elektronegatifitas yang tinggi lebih mudah teradsorpsi dibandingkan dengan logam yang elektronegatifitasnya rendah. Hal tersebut dapat

kita pelajari dari **Tabel 6**. Pada kondisi yang sama, daya adsorpsi magnetit untuk logam $\text{Cu} > \text{Ni}$. Berdasarkan sifat keperiodikan unsur, logam Cu memiliki keelektronegatifan lebih tinggi dibandingkan logam Ni. Oleh karena itu, logam Cu lebih mudah menarik elektron pada adsorben.

Jenis isoterm yang umumnya diterapkan pada proses adsorpsi diatas ialah isoterm *Freundlich* dan *Langmuir*. Namun, isoterm

langmuir memiliki nilai R^2 yang lebih baik dibandingkan isoterm *freundlich*. Dengan demikian dapat diketahui bahwa sifat adsorpsi yang terjadi antara logam berat dengan magnetit ialah secara kimia. Molekul-molekul magnetit dengan logam berat membentuk ikatan kovalen dan ion dimana setiap partikel magnetit hanya dapat mengikat satu ion logam (*monolayer*).

Tabel 5. Karakteristik magnetit berdasarkan metode sintesis.

Jenis metode	Ukuran partikel	Bentuk	kristalinitas	Referensi
Kopresipitasi	Nano	Semi-bola	Tinggi	[30]
Hidrotermal	Nano	Bola	Rendah	[31]
Sol-gel	Nano	aglomerasi	Tinggi	[32]
<i>Sonochemical</i>	Nano	Aglomerasi	Tinggi	[33]

Tabel 6. Daya adsorpsi magnetit terhadap logam berat.

Jenis logam	Dosis (g/L)	pH	Suhu(°C)	Waktu	Daya adsorpsi	Ref
Cr^{6+}	7,0	3,0	30	90 menit	72,0%	[37]
Mn^{2+}	0,2	5,5	25	45 menit	85,0%	[38]
Zn^{2+}	0,2	5,5	25	45 menit	88,0%	[38]
Ni^{2+}	2,0	5,5	25	60 menit	92,0%	[39]
Cu^{2+}	2,0	5,5	25	60 menit	95,8%	[39]
Cd^{2+}	2,0	5,5	25	60 menit	92,8%	[39]
Pb^{2+}	1,0	5,0	25	15 menit	80,0%	[40]

NANOKOMPOSIT HAp/Fe₃O₄

Metode Sintesis Nanokomposit Hap/Fe₃O₄

Dalam pembuatan material komposit, hal pertama yang perlu diperhatikan adalah sifat fisik maupun sifat kimia dari bahan-bahan penyusunnya. Setelah itu, perlu diketahui tujuan dari pembuatan komposit. Sehingga metode yang digunakan dapat menghasilkan komposit yang sesuai dengan pengaplikasiannya. Selama 12 tahun terakhir, beberapa metode yang sering digunakan untuk mengkompositkan HAp/magnetit sebagai adsorben logam berat ialah:

Metode Kopresipitasi

J.K Sahoo dkk (2019) mensintesis komposit HAP/magnetit dengan metode kopresipitasi. Jenis metode ini sangat sering digunakan dibandingkan dengan metode lainnya. Prosesnya yang sederhana dan juga penggunaan bahan baku yang minim membuat metode ini lebih diminati. Pada prinsipnya, sumber HAp dan sumber magnetit dibuat secara terpisah terlebih dahulu. Kemudian larutan keduanya dicampurkan pada kondisi pH 11

lalu diendapkan dengan larutan NaOH pada suhu 90°C selama 2 jam. Setelah didinginkan, barulah padatan dipisahkan dengan sentrifugasi kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 90°C selama 1 jam [41].

Metode serupa digunakan pula oleh Thanh dkk (2018). Dalam penelitiannya, mereka menjelaskan bahwa perbandingan komposisi antara hidroksiapatit dengan magnetit ialah 4:1 [42]. Dengan mengetahui perbandingan komposisi tersebut, pencampuran bahan-bahan penyusun komposit dapat lebih mudah dan diperoleh hasil yang lebih maksimal. Selain itu, jumlah reaktan berlebih dapat diminimalisir sehingga akan menekan biaya produksi.

Metode deposisi kimia

Metode deposisi kimia yang dilakukan oleh Vahdat dkk (2019) memanfaatkan hidroksiapatit yang berasal dari tulang ayam dengan proses kalsinasi. Sedangkan magnetit disintesis dari campuran larutan Fe^{3+} dan larutan Fe^{2+} dengan perbandingan 2:1. Metode ini termasuk metode yang sederhana dan ramah lingkungan. Berbeda

dengan metode kopresipitasi, pada metode ini hidroksiapatit dicampurkan pada larutan Fe^{3+} dan Fe^{2+} bebas terlebih dahulu. Setelah keduanya berikatan, pada suhu sekitar $70\text{-}80^\circ\text{C}$ larutan basa kuat NaOH $1,5\text{M}$ ditambahkan. Endapan $\text{HAp}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ yang dihasilkan kemudian dipisahkan menggunakan batang magnet karena sifat dari komposit yang paramagnetik memudahkannya untuk terpisah dari larutan. Proses penetralan yang diperlukan cukup dengan pencucian menggunakan akuades hingga pH netral kemudian sisa kotoran diuapkan dalam oven pada suhu 100°C selama 24 jam [3].

Perbedaan antara metode deposisi kimia dengan metode kopresipitasi memiliki kekurangan dan kelebihan masing-masing. Pada metode kopresipitasi, ikatan antara hidroksiapatit dengan magnetit dapat dikatakan lemah karena proses pengikatan terjadi ketika kedua material berupa padatan (tidak larut sempurna dalam air). Sedangkan pada metode deposisi kimia, proses pengikatan terjadi pada saat magnetit berupa larutan sehingga lebih mudah terikat (secara fisik) pada hidroksiapatit. Oleh karena itu, pada metode kopresipitasi memerlukan durasi pengadukan yang lebih lama dibandingkan metode deposisi kimia. Hal tersebut dimaksudkan agar proses pengikatan antar padatan HAp dan magnetit menjadi lebih kuat.

Metode Hidrotermal

Murakami dkk (2008) melakukan sintesis hidroksiapatit/magnetit secara hidrotermal. Seperti halnya pada sintesis hidroksiapatit atau magnetit tunggal, proses pengkompositan secara hidrotermal juga memerlukan adanya alat autoklaf. Tahapan sintesis pada metode hidrotermal termasuk cukup rumit dimana bubuk campuran hidroksiapatit/magnetit dicetak menjadi bentuk silinder terlebih dahulu. Proses pencetakan tersebut melibatkan serat *poly(l-lactic acid)* (PLLA) dengan tekanan tertentu. Selanjutnya silinder-silinder kecil yang terbentuk diberi uap pada autoklaf yang berisi 20 ml air dengan suhu 120°C selama 24 jam [43]. Meskipun tahapan sintesis yang rumit, metode ini memiliki kelebihan yaitu partikel yang memiliki pori saling terhubung dengan porositas sebesar 65%. Artinya, hasil sintesis secara hidrotermal ini memiliki pori yang terdistribusi dengan cukup baik dan banyak. Sehingga dapat memungkinkan kemampuan adsorpsi dengan lebih baik.

Metode Mechanochemical

Metode *mechanochemical* ini merupakan metode dengan prosedur yang juga rumit. Pasalnya, metode ini memerlukan alat yang berbentuk tabung silinder sebagai wadah terjadinya reaksi. Seperti yang dilakukan oleh Tomohiro Iwasaki dalam mensintesis $\text{HAp}/\text{magnetit}$. Sintesis terjadi di dalam tabung berdiameter 90 mm berisi bola *stainless steel* yang berperan sebagai media penggiling dan pengaduk. Tabung tersebut diputar dengan kecepatan 140 rpm dalam kondisi disegel dan diisi gas argon. Meski demikian, kelebihan dari metode ini ialah penggunaan suhu ruang dalam pengerjaannya. Walaupun akibatnya metode ini memerlukan waktu yang cukup lama [44].

Metode Dispersi

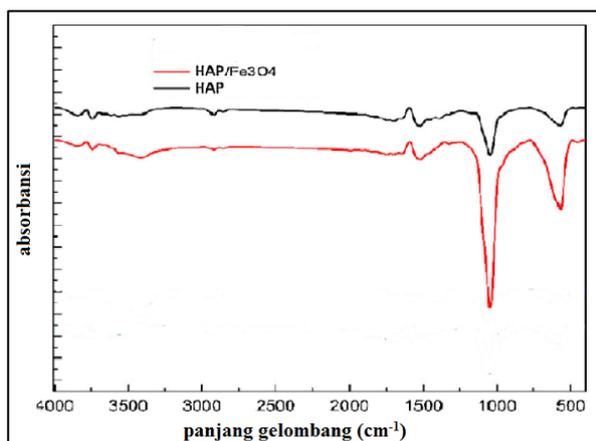
Metode dispersi ini termasuk ke dalam metode yang juga pengerjaannya rumit. Selain itu, bahan baku yang digunakan juga cukup banyak. Prinsipnya, metode ini dilakukan dengan mendispersikan $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pada larutan Na_3PO_4 . Suspensi yang dihasilkan kemudian diproses dalam autoklaf dengan suhu 180°C selama 6 jam dan diakhiri dengan pencucian dan pengeringan. Pembuatan $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sendiri juga cukup rumit, yakni dilakukan dengan mendispersikan CaCl_2 dan sodium dodesil sulfat (SDS) pada air suling kemudian padatan Fe_3O_4 ditambahkan. Setelah itu larutan Na_2CO_3 diinjeksikan dengan cepat membentuk endapan $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Endapan inilah yang didispersikan kembali pada larutan Na_3PO_4 menghasilkan serbuk mikrosfer hidroksiapatit/magnetit [45]. Di sisi lain, metode ini memiliki kelebihan dimana hasil sintesisnya memiliki pori-pori berukuran nano sehingga berpotensi untuk terjadinya pertukaran-ion pada proses adsorpsi.

Pemilihan metode di atas, umumnya juga dipengaruhi oleh faktor harga operasional dan ketersediaan alat dan bahan. Namun, beberapa peneliti memilih metode sintesis berdasarkan karakteristik yang dihasilkannya. Selain itu, aspek kekurangan dan kelebihan metode dapat mempengaruhi pemilihan metode. Pada **Tabel 7** terlihat perbandingan antara metode satu dengan yang lain. Sayangnya, pada referensi tersebut penulis tidak menemukan data mengenai metode mana yang menghasilkan kemurnian dan daya adsorpsi tinggi.

Karakteristik Nanokomposit HAp/Fe₃O₄

Secara fisik, komposit HAp/magnetit memiliki wujud berupa serbuk berwarna coklat tua. Namun, jika kadar HAp lebih tinggi dibandingkan magnetit akan menghasilkan wujud yang lebih muda dari coklat tua. Sebaliknya apabila kadar magnetit lebih tinggi maka warna yang dihasilkan lebih pekat. Karakter komposit HAp/magnetit yang tidak mudah larut dalam air menjadikannya bersifat stabil dan cocok dijadikan adsorben. Selain itu, ia juga tidak mudah terdegradasi atau terionisasi sehingga mampu menahan adsorbat untuk menempel pada permukaannya.

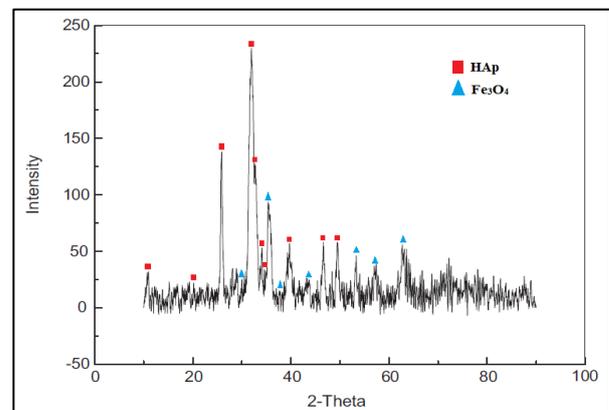
Karakterisasi nanokomposit HAp/magnetit juga dapat dilakukan menggunakan instrumen FTIR. Pada **Gambar 6** terlihat salah satu spektrum FTIR pada hidroksiapatit tunggal dan hidroksiapatit yang dikompositkan dengan magnetit [3]. Pada spektrum tersebut terlihat sekilas tidak ada perbedaan yang signifikan. Secara berturut-turut, pada panjang gelombang 3436 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹, 1632 cm⁻¹, dan 1044 cm⁻¹ terdapat gugus O-H, CH₂, C=O, dan PO₄. Namun, apabila dilihat lebih detil, pada panjang gelombang 570 cm⁻¹ terdapat puncak kecil yang menonjol. Puncak tersebut mengindikasikan adanya gugus Fe-O. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa magnetit telah terikat pada hidroksiapatit.



Gambar 6. Spektrum FTIR nanokomposit HAp/magnetit [3].

Selain FTIR, instrumen lain yang dapat menunjukkan karakteristik nanokomposit HAp/magnetit ialah XRD. Instrumen XRD menghasilkan data berupa difraktogram yang dapat menunjukkan ciri khas material dan juga

kristalinitasnya. Difraktogram memiliki pola khusus dengan puncak-puncak pada derajat 2θ tertentu. Pada **Gambar 7** terlihat hasil karakterisasi XRD pada material nanokomposit HAp/magnetit [46].



Gambar 7. Pola XRD nanokomposit HAp/magnetit [46].

Pola difraktogram tersebut menunjukkan adanya gabungan dari pola difraktogram standar materi tunggal HAp dengan materi tunggal magnetit seperti tertera pada **Tabel 8**. Namun, pada beberapa kasus terdapat lebar puncak difraktogram yang berbeda-beda. Hal tersebut tidak menjadikan komposit HAp/magnetit terkontaminasi karena lebarnya puncak difraktogram mengindikasikan nilai kristalinitas materi dimana semakin lebar puncak maka semakin kecil nilai kristalinitasnya.

Instrumen karakterisasi lainnya ialah SEM, TEM, atau FESEM. Ketiga jenis instrumen tersebut digunakan untuk mengetahui morfologi, bentuk, hingga ukuran partikel. Namun hasil karakterisasi ini bergantung juga pada bahan baku, metode, maupun kondisi sintesis. Pada **Tabel 9** terdapat perbedaan karakter nanokomposit berdasarkan metode sintesisnya. Pada komposit yang disintesis secara deposisi kimia terlihat bahwa komposit memiliki bentuk menyerupai bola dengan ukuran yang tidak teratur antara 50-100 nm. Bentuk bola/bulat tersebut juga terlihat pada metode *mechanochemical* dan dispersi. Namun ukuran partikel komposit yang dihasilkan berbeda dimana pada metode *mechanochemical* ukurannya lebih kecil (20nm) sedangkan pada metode dispersi sebaliknya yakni 3000nm atau 3µm. Selain bulat/bola, komposit HAp/magnetit juga dapat berbentuk batang (*rod*) apabila disintesis menggunakan metode kopresipitasi dan hidrotermal dimana ukuran partikel komposit

dengan metode hidrotermal lebih besar dibandingkan metode kopresipitasi. Secara matematis, partikel dengan bentuk bola apabila memiliki jari-jari yang sama besar dengan partikel berbentuk batang, maka keduanya memiliki luas permukaan yang sama besar. Sehingga jenis bentuk partikel umumnya tidak berpengaruh secara signifikan. Lain halnya apabila bentuk batang tersebut memiliki panjang sisi yang lebih besar sehingga luas permukaannya pun besar. Besaran ukuran partikel sangat berpengaruh pada kemampuan adsorpsinya. Semakin kecil ukuran partikel maka semakin besar luas permukaan yang dimilikinya. Artinya, partikel tersebut memiliki banyak ruang untuk tempat teradsorpsinya logam berat.

Jika dilihat berdasarkan morfologinya, semua metode menghasilkan permukaan yang memiliki pori-pori. Keberadaan pori-pori tersebut dapat mempengaruhi kualitas adsorpsi dari suatu adsorben. Pori-pori yang kecil namun jumlahnya banyak dapat meningkatkan daya adsorpsi

adsorben karena adsorbat memiliki banyak ruang untuk terjerap pada adsorben. Pada metode dispersi terlihat bahwa pori-pori yang dimiliki adsorben cukup baik karena ukurannya yang kecil, jumlahnya yang banyak, dan juga teratur. Sayangnya metode dispersi memiliki ukuran partikel yang lebih besar dibandingkan metode lainnya. Sehingga kualitas adsorpsinya kurang maksimal.

Berdasarkan hasil analisis sebelumnya, metode kopresipitasi cenderung lebih menguntungkan dibandingkan metode lainnya dalam hal adsorpsi. Meskipun metode *mechanochemical* memiliki ukuran partikel yang lebih kecil, namun proses pengerjaan sintesisnya lebih rumit dibandingkan metode kopresipitasi. Selain itu, meskipun metode dispersi memiliki pori-pori yang bagus namun ukuran partikelnya yang besar dapat menurunkan daya adsorpsi. Agar analisa ini lebih akurat, sebaiknya dilakukan perbandingan metode terhadap daya adsorpsinya secara khusus.

Tabel 7. Kelebihan dan kekurangan metode sintesis HAp/magnetit.

Metode sintesis	Kelebihan	Kekurangan	Referensi
Kopresipitasi	- Sederhana - minim bahan baku	- waktu pengerjaan lama	[41], [42]
Deposisi kimia	- Sederhana - minim bahan baku	- ukuran partikel besar	[3]
Hidrotermal	- waktu pengerjaan singkat - porositas tinggi	- memerlukan autoklaf - bahan baku banyak	[43]
Mechanochemical	- suhu ruang	- memerlukan silinder penggiling	[44]
Dispersi	- hasil sintesis memiliki pori - ukuran partikel seragam	- waktu pengerjaan lama - proses rumit	[45]

Tabel 8. Derajat 2-Theta material tunggal HAp dan Fe₃O₄.

Material	2-Theta										
HAp	10,83	21,00	27,46	31,76	32,18	32,89	34,00	39,54	49,00	49,49	
Fe ₃ O ₄	30,50	35,90	37,00	43,50	53,60	57,30	63,10				

Aplikasi Nanokomposit Hap/Fe₃O₄ sebagai Adsorben

Sebagaimana potensi yang dimiliki hidroksiapatit dan magnetit tunggal sebagai adsorben logam berat, material komposit dari keduanya pun memiliki potensi yang sama bahkan menjadi lebih baik. Nanokomposit HAp/magnetit telah diaplikasikan oleh beberapa peneliti sebagai

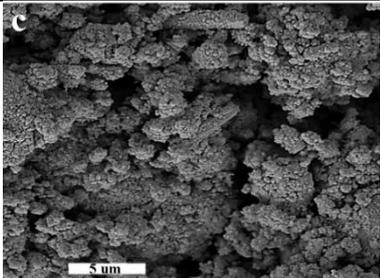
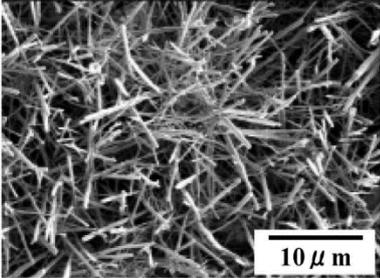
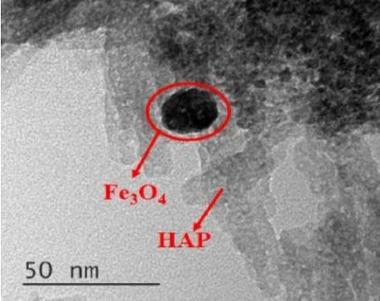
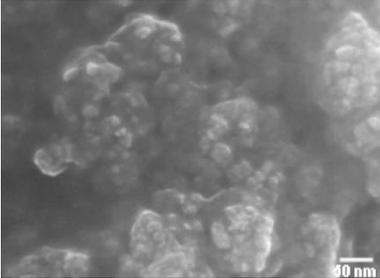
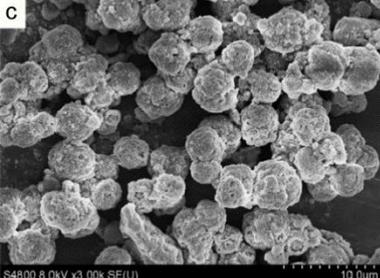
adsorben logam berat. Jenis logam berat tersebut yaitu Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, Sr, dan Eu.

Daya adsorpsi nanokomposit HAp/magnetit terhadap logam berat berbeda-beda. Hal tersebut dipengaruhi oleh faktor dosis, suhu, kondisi pH, dan waktu kontak yang digunakan pada saat pengaplikasian. Namun meski faktor kondisi tersebut disamakan, jenis logam yang berbeda dapat menghasilkan daya adsorpsi yang berbeda. Seperti pada **Tabel 10** terlihat perbedaan daya

adsorpsi nanokomposit HAp/magnetit terhadap logam berat. Sayangnya, penulis tidak dapat membandingkan antar logam dikarenakan pada referensi yang diperoleh menunjukkan kondisi adsorpsi yang berbeda-beda. Namun seperti hal-

nya pada adsorben hidroksiapatit dan magnetit tunggal, tidak menutup kemungkinan bahwa daya adsorpsi dipengaruhi oleh keelektonegatifan logam dimana logam dengan elektronegatifitas tinggi cenderung teradsorpsi lebih banyak.

Tabel 9. Karakteristik HAp/Fe₃O₄ berdasarkan metode sintesis.

Jenis metode	Ukuran partikel	Bentuk	Mikrograf	Ref
Deposisi kimia	50-100 nm	Tidak teratur Berpori Partikel halus Partikel bola		[3]
Hidrotermal	±200nm	Batang tidak teratur		[43]
Kopresipitasi	25 nm	Batang Homogen		[41]
<i>Mechano-chemical</i>	20 nm	Bulat Homogen		[44]
Dispersi	3 μm	Bola Homogen		[45]

Tabel 10. Daya adsorpsi nanokomposit HAp/magnetit.

Jenis logam	Dosis ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	Suhu($^{\circ}\text{C}$)	Waktu	Daya ads.	Ref
Pb ²⁺	1	6,00	25	40 menit	96,11%	[3]
Zn ²⁺	0,1	5,00	25	1440 menit	2,151 mmol/g	[47]
Cu ²⁺	2	5,00	25	120 menit	48,78 mg/g	[42]
Ni ²⁺	2	7,00	25	120 menit	29,07 mg/g	[42]
Cd ²⁺	0,005	5,27	20	180 menit	61%	[48]
Sr ²⁺	0,005	5,95	30	180 menit	80%	[48]
Eu ³⁺	1	2,50	25	180 menit	59%	[48]

Tabel 11. Perbandingan daya adsorpsi materi tunggal dan komposit HAp/magnetit.

Jenis Logam	Daya Adsorpsi			Ref
	Materi tunggal		Komposit	
	HAp	Fe ₃ O ₄	Hap/Fe ₃ O ₄	
Pb ²⁺	93,5%	-	96,11%	[3]
Zn ²⁺	0,993 mmol/g	0,177 mmol/g	2,151 mmol/g	[47]
Cu ²⁺	-	6,19 mg/g	48,78 mg/g	[42]
Ni ²⁺	-	5,86 mg/g	29,07 mg/g	[42]
Cd ²⁺	109,87 mg/g	9,40 mg/g	118,48 mg/g	[48]
Sr ²⁺	15,38 mg/g	1,12 mg/g	27,48 mg/g	[48]
Eu ³⁺	84,27 mg/g	12,84 mg/g	135,53 mg/g	[48]

Pembuatan nanokomposit dari hidroksiapatit dengan magnetit selain bertujuan untuk menghemat kebutuhan bahan, juga agar meningkatkan daya adsorpsinya terhadap logam berat. Peneliti yang mengamati karakteristik dari komposit HAp/magnetit umumnya membandingkan hasil pengamatannya dengan material tunggal baik HAp, magnetit, atau keduanya. Seperti pada **Tabel 11** terlihat perbandingan daya adsorpsi antara material komposit dengan material tunggalnya. Data tersebut menunjukkan bahwa tujuan dari pembuatan komposit HAp/magnetit tercapai dengan baik. Peningkatan daya adsorpsi oleh material komposit juga terlihat sangat signifikan. Meskipun peningkatan daya adsorpsi komposit tidak mencapai 50% dari material tunggalnya, namun tentu disertai dengan kelebihan yang lainnya seperti menurunnya jumlah kebutuhan bahan. Selain itu, proses pemisahan hidroksiapatit dari larutan setelah adsorpsi menjadi lebih mudah dilakukan secara magnetis karena hidroksiapatit tersebut telah dikompositkan dengan magnetit.

Berdasarkan referensi yang ada, isoterm adsorpsi yang dianalisis untuk nanokomposit HAp/magnetit umumnya hanya ada 2 jenis, yakni isoterm Freundlich dan isoterm Langmuir. Dengan mengetahui isoterm adsorpsi, dapat diketahui mekanisme adsorpsi yang terjadi antara permukaan adsorben dengan larutan adsorbat. Permukaan

adsorben yang homogen cenderung mengadsorpsi adsorbat hanya pada permukaan atas(monolayer). Ikatan yang terbentuk berlangsung secara kimia karena merupakan ikatan kovalen atau ionik. Perilaku adsorpsi tersebut dinamakan isoterm *Langmuir*. Sebaliknya apabila permukaan adsorben heterogen, proses adsorpsi terjadi secara fisik dan dinamakan isoterm *Freundlich*.

Sebagian besar materi komposit HAp/magnetit cocok dengan isoterm *Freundlich* maupun *Langmuir*. Namun, tetap saja terdapat kecenderungan pada salah satu di antara keduanya. Pada **Tabel 12** terlihat bahwa nilai koefisien korelasi (R^2) antara isoterm *Freundlich* dan *Langmuir* tidak berbeda jauh. Tetapi salah satu diantaranya lebih dominan.

Tabel 12. Nilai koefisien korelasi isoterm adsorpsi nanokomposit HAp/magnetit.

Jenis logam	R^2 (Freundlich)	R^2 (Langmuir)	Ref
Pb ²⁺	0,9866	0,9910	[3]
Zn ²⁺	-	0,9999	[47]
Cu ²⁺	0,9950	0,9920	[42]
Ni ²⁺	0,9940	0,9890	[42]
Cd ²⁺	0,9780	0,9990	[48]
Sr ²⁺	0,9970	0,9450	[48]
Eu ³⁺	0,9960	0,9990	[48]

SIMPULAN

Berdasarkan penjelasan yang telah dipaparkan, dapat disimpulkan bahwa nanokomposit HAp/Fe₃O₄ dapat disintesis menggunakan metode kopresipitasi, deposisi kimia, hidrotermal, *mechanochemical*, dan dispersi. Metode sintesis yang digunakan akan mempengaruhi karakteristik material yang dihasilkan dimana secara umum karakteristiknya merupakan kombinasi dari karakteristik material HAp dan Fe₃O₄. Begitupun dengan daya adsorpsi yang dimiliki oleh nanokomposit HAp/Fe₃O₄ terlihat gabungan daya adsorpsi sehingga daya adsorpsi material komposit tersebut lebih baik dibandingkan material tunggalnya.

REFERENSI

- [1] N. Sekarwati, B. Murachman, and Sunarto, "Dampak logam berat Cu (tembaga) dan Ag (perak) pada limbah cair industri perak terhadap kualitas air sumur dan kesehatan masyarakat serta upaya pengendaliannya di Kota Gede Yogyakarta," *J. Ekosains*, vol. VII, no. 1, p. 13, 2015, [Online]. Available: <http://pasca.uns.ac.id/s2ilmulingkungan/w-p-content/uploads/sites/25/2016/09/PUBLIK-ASI-NOVITA.pdf>.
- [2] N. I. Said, "Metoda Penghilangan Logam Berat (As, Cd, Cr, Ag, Cu, Pb, Ni dan Zn) Di Dalam Air Limbah Industri," *J. Air Indones.*, vol. 6, no. 2, pp. 136–148, 2018, doi: 10.29122/jai.v6i2.2464.
- [3] A. Vahdat, B. Ghasemi, and M. Yousefpour, "Synthesis of hydroxyapatite and hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocomposite for removal of heavy metals," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 12, no. May, p. 100233, 2019, doi: 10.1016/j.enmm.2019.100233.
- [4] N. A. S. Mohd Pu'ad, P. Koshy, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and T. C. Lee, "Syntheses of hydroxyapatite from natural sources," *Heliyon*, vol. 5, no. 5, p. e01588, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01588.
- [5] V. Amalia, E. P. Hadisantoso, D. Hidayat, R. F. Diba, M. F. Dermawan, and S. W. Tsaniyah, "Isolasi dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Tulang Hewan," *Alchemy*, vol. 5, no. 4, p. 114, 2018, doi: 10.18860/al.v5i4.4705.
- [6] H. L. Jaber, A. S. Hammood, and N. Parvin, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder from natural Camelus bone," *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 54, no. 1, 2018, doi: 10.1007/s41779-017-0120-0.
- [7] M. R. Ayatollahi, M. Y. Yahya, H. Asgharzadeh Shirazi, and S. A. Hassan, "Mechanical and tribological properties of hydroxyapatite nanoparticles extracted from natural bovine bone and the bone cement developed by nano-sized bovine hydroxyapatite filler," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10818–10827, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.021.
- [8] S. S. Rahavi, O. Ghaderi, A. Monshi, and M. H. Fathi, "A comparative study on physicochemical properties of hydroxyapatite powders derived from natural and synthetic sources," *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 58, no. 3, pp. 276–286, 2017, doi: 10.3103/S1067821217030178.
- [9] D. L. Goloshchapov *et al.*, "Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4539–4549, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.11.050.
- [10] A. Shavandi, A. E. D. A. Bekhit, A. Ali, and Z. Sun, "Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using a rapid microwave method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 149, pp. 607–616, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.016.
- [11] Charlena, I. H. Suparto, and D. K. Putri, "Synthesis of Hydroxyapatite from Rice Fields Snail Shell (*Bellamya javanica*) through Wet Method and Pore Modification Using Chitosan," *Procedia Chem.*, vol. 17, pp. 27–35, 2015, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.120.
- [12] A. Teymouri, B. J. Stuart, and S. Kumar, "Hydroxyapatite and dittmarite precipitation from algae hydrolysate," *Algal Res.*, vol. 29, no. November 2017, pp.

- 202–211, 2018, doi: 10.1016/j.algal.2017.11.030.
- [13] S. C. Wu, H. K. Tsou, H. C. Hsu, S. K. Hsu, S. P. Liou, and W. F. Ho, “A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 8183–8188, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.03.094.
- [14] J. R. Viana *et al.*, “Comparative analysis of solid state hydroxyapatite synthesis,” *Rev. Mater.*, vol. 25, no. 1, 2020, doi: 10.1590/s1517-707620200001.0914.
- [15] S. Adzila, I. Sopyan, and M. Hamdi, “Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite nanopowder: Effects of rotation speed and milling time on powder properties,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 110–116, pp. 3639–3644, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.110-116.3639.
- [16] F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados, M. Jiménez-Reyes, and L. A. Quiroz-Granados, “Adsorption behaviour of La(III) and Eu(III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies,” *J. Chem.*, no. November, 2013, doi: 10.1155/2013/751696.
- [17] N. Aisah *et al.*, “Synthesis and Characterizations of Hydroxyapatite from Bovine Bone Using Alkaline Hydrolysis Method,” *Insist*, vol. 3, no. 1, p. 124, 2018, doi: 10.23960/ins.v3i1.124.
- [18] J. Chen *et al.*, “A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 12, pp. 1923–1926, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.03.076.
- [19] M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, and A. Jamshidi, “Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles - A Taguchi experimental design approach,” *J. Cryst. Growth*, vol. 361, no. 1, pp. 73–84, 2012, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2012.09.010.
- [20] J. S. Cho and S. H. Rhee, “Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 2, pp. 233–241, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.029.
- [21] B. Nayak, A. Samant, P. K. Misra, and M. Saxena, “Nanocrystalline Hydroxyapatite: A Potent Material for Adsorption, Biological and Catalytic Studies,” *Mater. Today Proc.*, vol. 9, no. April 2018, pp. 689–698, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2018.11.015.
- [22] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, “Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, no. May 2019, p. 121139, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121139.
- [23] M. Mourabet, A. El Rhilassi, H. El Boujaady, M. Bennani-Ziatni, R. El Hamri, and A. Taitai, “Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 6, pp. 603–615, 2015, doi: 10.1016/j.jscs.2012.03.003.
- [24] H. Gheisari, E. Karamian, and M. Abdellahi, “A novel hydroxyapatite - Hardystonite nanocomposite ceramic,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5967–5975, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.033.
- [25] F. Barandehfard, M. Keyanpour-rad, A. Hosseinnia, and S. M. Kazemzadeh, “Processing Research Sonochemical synthesis of hydroxyapatite and fluoroapatite nanosized bioceramics Materials and equipments Preparation of nanosized HA and FA via the sonochemical process X-Ray diffraction analysis,” *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 437–440, 2012.
- [26] S. K. Ghosh, S. K. Roy, B. Kundu, S. Datta, and D. Basu, “Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 1, pp. 14–21, 2011, doi:

- 10.1016/j.mseb.2010.08.006.
- [27] J. Chen, Z. Wen, S. Zhong, Z. Wang, J. Wu, and Q. Zhang, "Synthesis of hydroxyapatite nanorods from abalone shells via hydrothermal solid-state conversion," *Mater. Des.*, vol. 87, pp. 445–449, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.056.
- [28] P. Joshi and S. Manocha, "Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 9, pp. 10455–10459, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.399.
- [29] N. Jing, A. N. Zhou, and Q. H. Xu, "The synthesis of super-small nano hydroxyapatite and its high adsorptions to mixed heavy metallic ions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 353, no. 2010, pp. 89–98, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.049.
- [30] F. Yazdani and M. Seddigh, "Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 184, pp. 318–323, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.058.
- [31] X. Sun, K. Sun, and Y. Liang, "Hydrothermal synthesis of magnetite: Investigation of influence of aging time and mechanism," *Micro Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 99–104, 2015, doi: 10.1049/mnl.2014.0344.
- [32] F. Y. Zhao, Y. L. Li, and L. H. Li, "Preparation and characterization of magnetite nanoparticles," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 618, no. July 2019, pp. 24–27, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.618.24.
- [33] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, and M. Ghasemi-Kooch, "A sonochemical method for synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and thermal stable PVA-based magnetic nanocomposite," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 6, pp. 3970–3974, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.12.098.
- [34] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, and H. Cong, "Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, p. 102165, 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102165.
- [35] M. Namdeo and S. K. Bajpai, "Investigation of hexavalent chromium uptake by synthetic magnetite nanoparticles," *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, vol. 8, no. 5, pp. 367–381, 2009.
- [36] M. E. Compeán-Jasso, F. Ruiz, J. R. Martínez, and A. Herrera-Gómez, "Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 27, pp. 4248–4250, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.06.053.
- [37] K. S. Padmavathy, G. Madhu, and P. V. Haseena, "A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles," *Procedia Technol.*, vol. 24, pp. 585–594, 2016, doi: 10.1016/j.protcy.2016.05.127.
- [38] L. Giraldo, A. Erto, and J. C. Moreno-Piraján, "Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: Synthesis and characterization," *Adsorption*, vol. 19, no. 2–4, pp. 465–474, 2013, doi: 10.1007/s10450-012-9468-1.
- [39] M. R. Lasheen, I. Y. El-Sherif, D. Y. Sabry, S. T. El-Wakeel, and M. F. El-Shahat, "Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 37, pp. 17421–17429, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1085446.
- [40] S. Rajput, C. U. Pittman, and D. Mohan, "Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 334–346, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.12.008.
- [41] J. K. Sahoo, M. Konar, J. Rath, D. Kumar, and H. Sahoo, "Magnetic hydroxyapatite

- nanocomposite: Impact on eriochrome black-T removal and antibacterial activity,” *J. Mol. Liq.*, vol. 294, p. 111596, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111596.
- [42] D. N. Thanh, P. Novák, J. Vejpravova, H. N. Vu, J. Lederer, and T. Munshi, “Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 456, pp. 451–460, 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.11.064.
- [43] S. Murakami, T. Hosono, B. Jeyadevan, and M. Kamitakahara, “Hydrothermal synthesis of magnetite / hydroxyapatite composite material for hyperthermia therapy for bone cancer,” *J. Ceram. Soc. Japan*, pp. 950–954, 2008.
- [44] T. Iwasaki, “Mechanochemical Synthesis of Magnetite/Hydroxyapatite Nanocomposites for Hyperthermia,” *Mater. Sci. - Adv. Top.*, 2013, doi: 10.5772/54344.
- [45] F. Zhuang, R. Tan, W. Shen, X. Zhang, W. Xu, and W. Song, “Monodisperse magnetic hydroxyapatite/Fe₃O₄ microspheres for removal of lead(II) from aqueous solution,” *J. Alloys Compd.*, vol. 637, pp. 531–537, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.216.
- [46] L. Dong, Z. Zhu, Y. Qiu, and J. Zhao, “Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 3, pp. 827–834, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.10.027.
- [47] Y. Feng *et al.*, “Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents,” *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 2, pp. 487–494, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.05.049.
- [48] S. I. . Moussa, “Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Nano-Materials and Studying Their Potential Application in Recovery of Metal Ions,” *Int. Nucl. Inf. Syst.*, vol. 46, no. 49, 2013.