

## KARAKTERISTIK HIDROKSIAPATIT HASIL EKSTRAKSI TERMAL DARI TULANG LIMBAH DAN APLIKASINYA UNTUK ADSORPSI ION SELEKTIF BIRU METILEN

I Made Sutha Negara\*, I Nengah Simpen

Program Studi Kimia, Fakultas MIPA Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Bali-Indonesia

\*sutha\_egar@yahoo.co.id

**ABSTRAK:** Tujuan penelitian adalah mempelajari karakteristik hidroksiapatit (TA) yang diekstraksi secara termal dan aplikasinya untuk adsorpsi ion selektif biru metilen. Karakteristik TA yang dipelajari adalah rasio Ca/P, kristalinitas dan ukuran partikel, keasaman dan kebasaan permukaan, situs aktif, serta luas permukaan. TA diekstraksi secara termal pada variasi suhu 400, 750, 950, dan 1100°C. Karakterisasi yield TA ditentukan secara gravimetri, Ca/P dianalisis secara laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), kristalinitas dan ukuran kristal secara difraksi sinar-X (X-ray diffraction, X-RD), keasaman dan kebasaan permukaan ditentukan secara titrasi asam-basa, situs aktif secara fourier transform infrared (FTIR), serta luas permukaan secara spektrometri UV-vis dari methylene blue method. Sementara, jumlah ion selektif biru metilan yang teradsorpsi ditentukan secara spektrometri UV-vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa TA yang diekstraksi secara termal pada suhu 400°C paling baik karakteristiknya, yaitu rasio Ca/P paling mendekati standar (1,64 dibandingkan standar 1,67), berfasa kristal dengan ukuran rata-rata paling kecil (6,79 nm), jumlah situs aktif tertinggi ( $21,94 \times 10^{20}$  situs/g), dan luas permukaan (Langmuir surface area) tertinggi (31,49 m<sup>2</sup>/gram) serta jumlah ion selektif biru metilen yang teradsorpsi rata-rata juga tertinggi yaitu 85,89%. TA tersebut potensial digunakan sebagai adsorben untuk ion biru metilen.

**Kata kunci:** tulang sapi, hidroksiapatit, biru metilen, adsorpsi

**ABSTRACT:** The aim of this research to study the characteristics of hydroxyapatite (TA) which was extracted thermally from bovine bone waste and its application to adsorption of methylene blue selective ions. Characteristics of TA were studied are Ca/P ratio, crystallinity and crystalline size, surface acidity and basicity, active sites, and Langmuir surface area. The TA is extracted thermally on temperatures variation of 400, 750, 950, and 1100°C. Characterization of Ca/P was done by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), crystallinity and crystalline size analyzed by X-ray diffraction (X-RD), surface acidity and basicity by acid-base titrations, functional groups by fourier transform infrared (FTIR), as well as Langmuir surface area with the methylene blue method analyzed by UV-vis spectrometric. Meanwhile, the amount of adsorbed methylene blue selective ions was determined by UV-vis spectrometric. The results showed that the TA extracted thermally at 400°C was the best characteristic, the Ca/P ratio was 1.64 closed to the standard (1.67), average crystalline size (6.79 nm), the highest amount of active sites ( $21.94 \times 10^{20}$  sites/g), and the highest Langmuir surface area (31,49 m<sup>2</sup>/g) and the highest average amount of adsorbed methylene blue selective ions was 85.89%.

**Keywords:** bovine bone, hydroxyapatite, methylene blue, adsorption

### 1. PENDAHULUAN

Salah satu bahan yang menarik untuk digunakan sebagai adsorben alternatif adalah tulang sapi limbah kerajinan (ukiran tulang) yang telah diekstraksi menghasilkan hidroksiapatit. Penyusun tulang sapi lebih dari 70% adalah

hidroksiapatit  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ . Hidroksiapatit (TA) dapat digunakan sebagai adsorben karena memiliki pori, inert, dan tahan aus. Selain itu, hidroksiapatit dapat digunakan sebagai penukar ion yang mampu menurunkan kadar beberapa logam dalam larutan seperti ion  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  [1].

Keunggulan adsorben berbahan baku tulang dari limbah kerajinan dibandingkan adsorben yang lain adalah mudah didapat (secara ekonomi harganya sangat murah), cukup melimpah jumlahnya karena dapat diperbaharui (*renewable*), tidak toksik (tergolong biomaterial), serta ramah lingkungan (*biodegradable*) [1,2]. Mineral hidroksiapatit hasil sintesis dapat digunakan untuk menyerap logam toksik Pb(II) yang terkontaminasi pada tanah [3] dan sebagai adsorben logam toksik Pb, Cd, dan Zn [4]. Donadel *et al.* [5] mempreparasi hidroksiapatit hasil sintesis secara kimiawi tersalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  melalui teknik semprot kering untuk menghasilkan produk medis. Namun, ketiga penelitian tersebut hanya menggunakan mineral hidroksiapatit buatan (sintetis) dan belum memanfaatkan potensi hidroksiapatit alam atau dari limbah kerajinan, tentunya biaya menjadi relatif lebih mahal serta cenderung tidak *renewable* dan *non biodegradable*.

Ekstraksi biohidroksiapatit dapat berasal dari tulang sapi limbah menggunakan beberapa metode yang berbeda telah dipelajari, antara lain cara kalsinasi [6], waktu dan suhu sintering [7], proses subkritis air, hidrolisis alkali hidrotermal dan dekomposisi termal [2], serta kombinasi alkali hidrotermal dan dekomposisi termal [8]. Berdasarkan metode sintesis dan ekstraksi hidroksiapatit yang telah dipelajari tersebut, perlu upaya untuk mencoba cara lain yang lebih ekonomis, ramah lingkungan, aman dari sisi biologi dan menyederhanakan rumitnya produksi hidroksiapatit dengan cara sintesis. Disisi lain, biru metilen merupakan pewarna sintetik yang dominan diaplikasikan sebagai pewarna tekstil dan pencelupan (*dyes*). Selain berguna sebagai pewarna yang kuat, bila limbah biru metilen dibuang ke perairan tanpa diolah terlebih dahulu kemudian terpapar dan dikonsumsi dapat membahayakan makhluk hidup akuatik dan manusia, karena bersifat karsinogenik, mutagenik, dan efek teratogenik [9]. Mahdy *et al.* (2008), menyebutkan bahwa biru metilen yang

terkonsumsi 2 mL konsentrasi 1% oleh tikus uji dapat mengakibatkan inflamasi, infertilitas, dan komplikasi pada organ-organ intra-abdomen [10].

Berdasarkan uraian di atas, menarik untuk dilakukan penelitian tentang ekstraksi hidroksiapatit dari tulang limbah kerajinan secara termal dan mengkarakterisasinya. Metode ekstraksi yang digunakan adalah ekstraksi termal. Metode ini dipilih karena lebih ekonomis, lebih praktis, dan waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan senyawa yang diinginkan relatif singkat, dibandingkan dengan metode ekstraksi lainnya sehingga dimungkinkan cocok diproduksi dalam skala besar. Karakteristik hidroksiapatit yang dipelajari adalah rendemen TA yang diperoleh (*yield* TA), rasio Ca/P, kristalinitas dan ukuran partikel yang mengacu pada nano-material (partikel berukuran 1-100 nm), keasaman dan kebasaaan permukaan, situs aktif, serta luas permukaan. Karakterisasi Ca/P dilakukan secara *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS), kristalinitas dan ukuran kristal (partikel) secara difraksi sinar-X (*X-ray diffraction*, X-RD), keasaman dan kebasaaan permukaan secara titrasi asam-basa, situs aktif secara *fourier transform infrared* (FTIR), serta luas permukaan secara UV-vis dari *methylene blue method*. Selanjutnya, TA diaplikasikan untuk adsorpsi ion selektif biru metilen.

## 2. PERCOBAAN

### Preparasi Serbuk Tulang

Tulang sapi limbah kerajinan yang berupa serbuk direndam dengan 10% natrium hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) selama 24 jam, untuk menghilangkan bau lalu dicuci dengan aquades sampai bersih. Selanjutnya, direndam lagi dalam larutan 10% hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) selama 24 jam untuk menghilangkan kandungan lemak. Serbuk tulang kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu  $160^\circ\text{C}$  selama 12 jam [2]. Serbuk tulang yang sudah kering kemudian diayak dengan ayakan berukuran

250-500  $\mu\text{m}$ . Selanjutnya, serbuk tulang ditempatkan dalam wadah botol kaca dan diberi kode  $T_0$  serta disimpan dalam desikator untuk eksperimen lebih lanjut.

### Ekstraksi Termal Hidroksiapatit dari Serbuk Tulang

Sebanyak 100 gram serbuk tulang ( $T_0$ ) ditempatkan pada cawan porselin, kemudian dikalsinasi di dalam *furnace* pada variasi suhu 400, 750, 900, dan 1100°C selama 6 jam [1-2]. Setelah itu, masing-masing serbuk tulang hasil ekstraksi termal diberi kode  $TA_1$ ,  $TA_2$ ,  $TA_3$ , dan  $TA_4$ . Produk antara (hidroksiapatit, TA) yang diperoleh ditentukan karakteristiknya, yaitu rendemen TA (*yield* TA), rasio Ca/P, kristalinitas dan ukuran partikel yang mengacu pada nano-material (partikel berukuran 1-100 nm), keasaman dan kebasaaan permukaan, situs aktif, serta luas permukaan.

### Aplikasi Hidroksiapatit (TA) untuk Adsorpsi Ion Selektif Biru Metilen

Disediakan 8 buah erlenmeyer 100 mL, erlenmeyer diisi dengan 0,3 gram  $TA_1$ . Pada erlenmeyer tersebut ditambahkan 20,0 mL larutan biru metilen 50 ppm, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama waktu kontak bervariasi, yaitu 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit untuk mengetahui waktu kontak optimum adsorben dengan metilen biru. Larutan hasil interaksi disaring menggunakan kertas saring *Whatman* 42, kemudian diukur absorbansinya untuk mendapatkan kapasitas adsorpsi ( $Q_{ads}$ , mg/g) menggunakan persamaan

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

$$\%Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100\%$$

Dimana,  $C_0$  dan  $C_e$  adalah konsentrasi biru metilen mula-mula dan saat kesetimbangan tercapai,  $V$  adalah volume larutan, serta  $Q_{ads}$  sebagai jumlah adsorbat (mg) yang

teradsorpsi oleh  $m$  gram adsorben [11,12]. Cara yang sama dilakukan juga untuk adsorben  $TA_2$ ,  $TA_3$ , dan  $TA_4$  serta dengan  $T_0$  (sebagai pembanding).

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### Rasio Ca/P hidroksiapatit

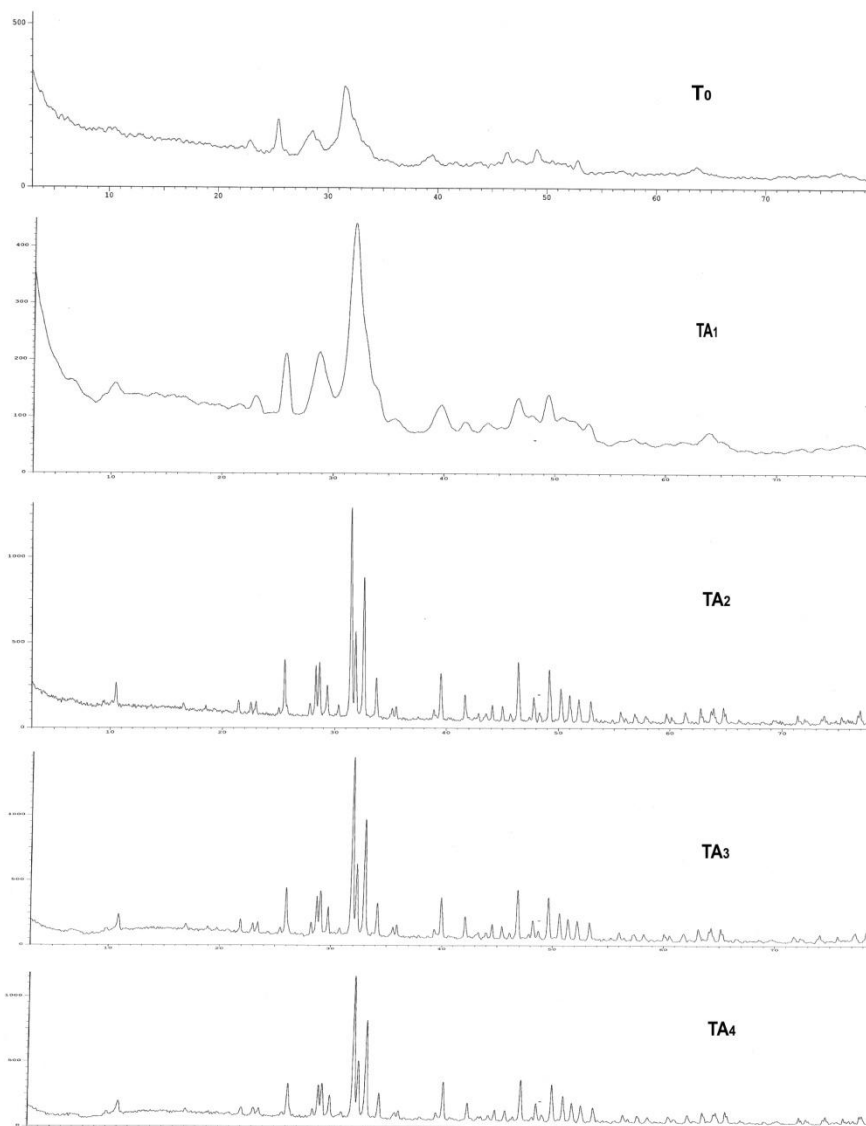
Rasio Ca/P penyusun hidroksiapatit adalah perbandingan dari unsur Ca dan P yang dinyatakan dalam *arbitrary units* (a.u). Hasil analisis LIBS, dapat dihitung rasio Ca/P yang dirangkum dalam Tabel 1. Data menunjukkan bahwa nilai rasio Ca/P dalam hidroksiapatit hasil ekstraksi termal suhu 400°C lebih mendekati nilai rasio Ca/P sesuai standar, yaitu 1,67 [13], sementara dengan kenaikan suhu kalsinasi, rasio Ca/P menurun. Hal ini diduga disebabkan oleh tidak stabilnya unsur Ca dan P pada peningkatan suhu kalsinasi.

Tabel 1. Rasio Ca/P Hidroksiapatit Ekstraksi Termal Variasi Suhu

Adsorben	Rasio Ca/P
$T_0$	1,4514
$TA_1$	1,6425
$TA_2$	1,4964
$TA_3$	1,5109
$TA_4$	1,5941

### Kristalinitas dan ukuran kristal hidroksiapatit

Pola difraktogram XRD dari serbuk tulang asal ( $T_0$ ) menunjukkan terbentuknya puncak melebar, yang diduga kristalinitasnya tidak *uniform* atau cenderung berstruktur amorf. Ini berarti, masih adanya kontaminan atau belum menunjukkan hidroksiapatit murni. Berbeda halnya dengan pola difraktogram XRD dari serbuk tulang yang telah mengalami ekstraksi termal (Gambar 1), menunjukkan puncak tajam dengan intensitas yang relatif tinggi. Seiring dengan kenaikan suhu kalsinasi, terutama suhu kalsinasi di atas 400°C ( $TA_2$ ,  $TA_3$ , dan  $TA_4$ ) yang menandakan struktur hidroksiapatit dengan kristalinitas *uniform* atau cenderung berstruktur kristal. Artinya,



Gambar 1. Difraktogram difraksi sinar-X (XRD) dari adsorben

telah sesuai dengan struktur hidroksiapatit murni. Sedangkan, defraktogram hidroksiapatit hasil ekstraksi suhu 400°C (TA<sub>1</sub>), masih menyerupai tulang asal (kristalinitas relatif belum *uniform*). Pola difraksi sinar-X sesuai Betancur *et al.* [14] bahwa hidroksiapatit murni adalah berstruktur kristal dengan *peak* yang tajam (tidak melebar) dan memiliki pola teratur. Apabila struktur hidroksiapatit yang bercampur kontaminan atau dekomposisi belum terjadi secara optimal, maka *peak* yang dihasilkan cenderung melebar. Pola ini juga sesuai dengan Parahita *et al.* [8] yang berbeda hanya pada persentase intensitasnya.

Tabel 2. Ukuran Kristal Rata-rata dari Hidroksiapatit Hasil Ekstraksi Termal Variasi Suhu

Adsorben	Ukuran kristal rata-rata (nm)
T <sub>0</sub>	8,25
TA <sub>1</sub>	6,79
TA <sub>2</sub>	64,02
TA <sub>3</sub>	55,25
TA <sub>4</sub>	49,97

Ukuran kristal rata-rata (*mean crystal size*) dihitung menggunakan persamaan Scherrer  $L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ , dimana  $L$  adalah ukuran kristal rata-rata,  $k$  adalah konstanta Scherrer (maksimum 1,0),  $\lambda$

Tabel 3. Nilai Keasaman dan Kebasaan Permukaan Hidroksiapatit Hasil Ekstraksi Termal

Adsorben	Keasaman permukaan (mmol/g)	Kebasaan permukaan (mmol/g)	Jumlah situs aktif ( $\times 10^{20}$ situs/g)
T <sub>0</sub>	1,4025	2,0625	20,8662
TA <sub>1</sub>	0,9316	2,7113	21,9376
TA <sub>2</sub>	0,0000	2,2135	13,3297
TA <sub>3</sub>	0,0000	2,0512	12,3523
TA <sub>4</sub>	0,0000	2,0000	12,0440

adalah panjang gelombang radiasi sinar-X,  $\beta$  adalah *full width at half maximum* (FWHM), dan  $\theta$  adalah sudut difraksi [15]. Dari Tabel 2, diperoleh bahwa ukuran kristal rata-rata terkecil adalah hidroksiapatit TA<sub>1</sub> dan ukuran kristal terbesar pada hidroksiapatit TA<sub>2</sub>. Hal ini menunjukkan bahwa hasil ekstraksi termal dapat mengalami peningkatan ukuran kristal, oleh karena peningkatan suhu ekstraksi mengakibatkan proses aglomerasi terjadi. Ukuran kristal terbesar ditunjukkan oleh TA<sub>2</sub>, kemudian menurun seiring dengan kenaikan suhu kalsinasi. Hal ini diduga karena pada suhu 750°C, hidroksiapatit mencapai titik aglomerasi tertinggi dan pada suhu yang lebih tinggi menyebabkan ukuran kristal hidroksiapatit menjadi menurun. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Bailliez dan Nzihou (2003), yang menyatakan bahwa pada suhu kalsinasi 780°C hingga 1100°C struktur hidroksiapatit mengalami penyusutan [16].

### Keasaman dan kebasaan permukaan hidroksiapatit

Berdasarkan Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai kebasaan permukaan hidroksiapatit dengan kenaikan suhu, situs basa yang dimiliki hidroksiapatit mengalami penurunan. Sementara, keasaman permukaan tertinggi pada T<sub>0</sub>, kemudian pada TA<sub>1</sub> menurun sedangkan TA<sub>2</sub>, TA<sub>3</sub> dan TA<sub>4</sub> tidak memiliki nilai keasaman permukaan. Nilai kebasaan permukaan dan situs aktif tertinggi dimiliki oleh hidroksiapatit hasil ekstraksi termal suhu 400°C (TA<sub>1</sub>) yaitu 2,7113 mmol/g dan jumlah situs aktifnya  $21,9376 \times 10^{20}$

situs/g, yang kemudian mengalami penurunan pada suhu yang lebih tinggi, yaitu ekstraksi termal suhu 750°C (TA<sub>2</sub>) menjadi 2,2135 mmol/g dan jumlah situs aktifnya  $13,3297 \times 10^{20}$  situs/g, ekstraksi termal suhu 950°C (TA<sub>3</sub>) yaitu 2,0512 mmol/g dan jumlah situs aktifnya  $12,3523 \times 10^{20}$  situs/g dan hidroksiapatit hasil ekstraksi termal suhu 1100°C (TA<sub>4</sub>) yaitu 2,0000 mmol/g dan jumlah situs aktifnya  $12,0440 \times 10^{20}$  situs/g. Adanya penurunan kebasaan permukaan hidroksiapatit ini diduga disebabkan telah terjadi penutupan situs aktif akibat perubahan struktur hidroksiapatit seiring dengan kenaikan suhu.

### Gugus fungsional hidroksiapatit

Spektra FTIR pada adsorben yang terdiri atas serbuk tulang asal (T<sub>0</sub>), hidroksiapatit hasil ekstraksi termal 400°C (TA<sub>1</sub>), 750°C (TA<sub>2</sub>), 950°C (TA<sub>3</sub>), dan 1100°C (TA<sub>4</sub>) ditunjukkan pada Tabel 4. Puncak dari gugus O-H yang terbentuk semakin tajam berbanding lurus dengan kenaikan suhu ekstraksi, sesuai penelitian Ooi *et al.* [13] menyatakan bahwa peningkatan suhu kalsinasi mengakibatkan penyempitan lebar puncak dan intensitas meningkat sehingga O-H semakin tajam. Gugus Ca-O pada TA<sub>1</sub> muncul pada bilangan gelombang  $1421,54 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1469,76 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1633,71 \text{ cm}^{-1}$ , pada TA<sub>2</sub> muncul pada bilangan  $1415,75 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1462,04 \text{ cm}^{-1}$ , pada TA<sub>3</sub> muncul pada bilangan gelombang  $1411,89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1456,26 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1451,12 \text{ cm}^{-1}$ , pada TA<sub>4</sub> muncul pada bilangan gelombang  $1456,26 \text{ cm}^{-1}$ . Gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  juga dikonfirmasi pada TA<sub>1</sub> yang muncul pada bilangan gelombang 574,79

Tabel 4. Bilangan Gelombang Spektra FTIR Hidroksiapatit Hasil Ekstraksi Termal Variasi Suhu

Dugaan gugus fungsional	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) untuk adsorben:				
	$T_0$	$TA_1$	$TA_2$	$TA_3$	$TA_4$
O-H	629,58; 3400,1	630,72; 3568,31	638,44; 3568,31; 3643,53	648,08; 3570,24	655,8; 3570,24; 3643,53
Ca-O	1415,75; 1544,98; 1670,35	1421,54; 1469,76; 1633,71	1415,75; 1462,04	1411,89; 1456,26; 1541,12	1456,26
$\text{PO}_4^{3-}$	569; 607,58; 1039,56	574,79; 960,55	960,55; 1012,63; 1080,14	960,55; 1012,63; 1080,14	960,55; 1012,63; 1082,07
$\text{CO}_3^{2-}$	873,75; 1450,47	873,75	879,54	-	-

$\text{cm}^{-1}$  dan  $960,55 \text{ cm}^{-1}$ , pada  $TA_2$  muncul pada bilangan gelombang  $960,55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1012,63 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1080,14 \text{ cm}^{-1}$ , pada  $TA_3$  muncul pada bilangan gelombang  $960,55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1080,14 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1082,07 \text{ cm}^{-1}$ , pada  $TA_4$  muncul pada bilangan gelombang  $960,55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1012,63 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1082,07 \text{ cm}^{-1}$ . Sementara gugus  $\text{CO}_3^{2-}$  hanya ditemui pada  $TA_1$ , yaitu pada bilangan gelombang  $873,75 \text{ cm}^{-1}$  dan pada  $TA_2$  pada bilangan gelombang  $879,54 \text{ cm}^{-1}$ . Hal ini disebabkan bahwa peningkatan suhu mengakibatkan  $\text{CO}_3^{2-}$  semakin berkurang hingga akhirnya tidak muncul pada  $TA_3$ , yang dikalsinasi pada suhu  $950^\circ\text{C}$  dan  $TA_4$  yang diekstraksi termal pada suhu  $1100^\circ\text{C}$ . Fenomena ini sesuai Shaltout *et al.*[17] bahwa pada suhu kalsinasi lebih tinggi dari  $800^\circ\text{C}$  terjadi reaksi dekarboksilasi pada struktur hidroksiapatit.

#### Luas permukaan spesifik hidroksiapatit

Berdasarkan Tabel 5 menunjukkan bahwa luas permukaan (*Langmuir surface area*) tertinggi dari hidroksiapatit yang diekstraksi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  ( $TA_1$ ). Hal ini disebabkan bahwa diduga masih mengandung karbon yang relatif tinggi, sehingga dapat mengadsorpsi adsorbat lebih banyak dibandingkan hidroksiapatit yang dikalsinasi dengan suhu lebih tinggi. Hidroksiapatit hasil ekstraksi termal pada suhu yang berbeda, diekstraksi pada suhu di atas  $400^\circ\text{C}$  (suhu  $750$ ,  $950$ , dan  $1100^\circ\text{C}$ ) cenderung memiliki luas permukaan

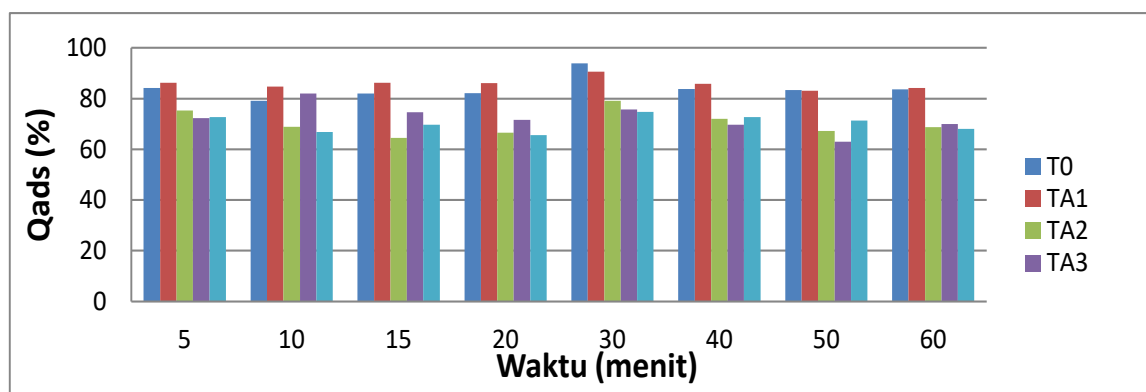
(*Langmuir surface area*) menurun, bahkan lebih rendah dibandingkan tulang asal ( $T_0$ ). Hal ini disebabkan bahwa pada suhu yang lebih tinggi, kandungan karbon dalam hidroksiapatit relatif semakin berkurang, sehingga atom  $\text{H}^+$  yang terikat jumlahnya relatif semakin menurun, akibatnya situs aktif yang terbentuk juga menurun, sehingga adsorbat yang terjerap juga menurun.

Tabel 5. Luas Permukaan (*Langmuir surface area*) Hidroksiapatit

Adsorben	Luas permukaan ( $S, \text{m}^2/\text{g}$ )
$T_0$	31,2907
$TA_1$	31,4908
$TA_2$	25,9477
$TA_3$	26,6970
$TA_4$	25,8930

#### Adsorpsi hidroksiapatit terhadap ion selektif metilen biru

Berdasarkan Gambar 2, menunjukkan bahwa jumlah biru metilen yang teradsorpsi pada variasi waktu interaksi, adsorben  $TA_1$  (hidroksiapatit yang diekstraksi termal  $400^\circ\text{C}$ ) memiliki kemampuan tertinggi ( $Q_{ads}$ , 85,89%) kemudian disusul oleh adsorben  $T_0$  (serbuk tulang asal, kontrol) yaitu 83,99%,  $TA_3$  (hidroksiapatit yang diekstraksi termal  $750^\circ\text{C}$ ) sebesar 70,29%,  $TA_2$  (hidroksiapatit yang diekstraksi termal  $900^\circ\text{C}$ ) yaitu



Gambar 2. Kemampuan adsorpsi hidroksiapatit terhadap ion selektif biru metilen

72,34%, dan TA<sub>4</sub> (hidroksiapatit yang diekstraksi termal 1100°C) adalah 70,18%. Kemampuan adsorpsi adsorben berkorelasi dengan karakteristiknya terutama jumlah situs aktif dan luas permukaannya, bahwa semakin banyak jumlah situs aktif dan luas permukaan (*Langmuir surface area*) maka kemampuan adsorpsinya juga semakin tinggi, begitu pula sebaliknya. Waktu interaksi optimum dari masing-masing adsorben diperoleh pada interaksi 30 menit. Ini berarti bahwa waktu interaksi 30 menit memberikan kemampuan tertinggi, namun setelah waktu interaksi >30 menit kemampuan adsorpsi adsorben telah mencapai keadaan kesetimbangan (keadaan jenuh).

#### 4. KESIMPULAN

Hidroksiapatit (TA) yang diekstraksi secara termal pada suhu 400°C paling baik karakteristiknya, yaitu rasio Ca/P paling mendekati standar (1,64 dibandingkan standar 1,67), kristalinitas berfasa kristal dengan ukuran rata-rata paling kecil (6,79 nm), jumlah situs aktif tertinggi ( $21,94 \times 10^{20}$  situs/g), dan luas permukaan (*Langmuir surface area*) terbesar (31,49 m<sup>2</sup>/gram). Aplikasi adsorben untuk adsorpsi ion selektif biru metilen, TA yang diekstraksi secara termal pada suhu 400°C tertinggi kemampuan adsorpsi rata-rata, yaitu 85,89% dan

menurun dengan kenaikan suhu ekstraksi. Hidroksiapatit tersebut potensial digunakan sebagai adsorben untuk ion biru metilen.

#### 5. UCAPAN TERIMAKASIH

Diucapkan terimakasih kepada LPPM Universitas Udayana melalui Fakultas MIPA atas penelitian tahun 2017, serta kepada teman sejawat di Program Studi Kimia Fakultas MIPA Universitas Udayana atas kontribusinya dan untuk Andika atas bantuan karakterisasinya.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wahl, D.A. and Czernuszka, J.T. 2006. Collagen-Hydroxyapatite Composites for Hard Tissue Repair. *European Cell and Materials*, 11: 43-56
- [2] Barakat, N.A.M., Khil, M.S., Omran, A.M., Sheikh, F.H. and Kim, H.Y. 2009. Extraction of Pure Natural Hydroxyapatite From The Bovine Bones Bio Waste by Three Different Methods. *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 3408–3415
- [3] Laperche, V., Traina, S.J., Gaddam, P. and Logan, T.J. 1996. Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 3321-3326

- [4] Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., and Peurrung, L.M. 1997. Effect of pH on Heavy metal Sorption on Mineral Apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 31(3): 624-631
- [5] Donadel K, Felisberto, MDV, Laranjeira MCM. 2009. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite-coated Iron Oxide Particles by Spray-drying Technique. *An Acad Bras Cienc* 81(2): 179-186.
- [6] Sobczak, A., Kowalski, Z., and Wzorek, Z. 2009. Preparation of Hydroxyapatite from Animal Bones. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*. 11(4): 23-28
- [7] Kusriani, E. and Sontang, M. 2012. Characterization of X-Ray Diffraction and Electron Spin Resonance: Effects of Sintering Time and Temperature on Bovine Hydroxyapatite. *Journal of Rad. Physical and Chem.*, 81: 118-125
- [8] Parahita, IG.A.A., Simpen, IN., dan Suastuti, N.G.A.M.D.A. 2016. Ekstraksi dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Kerajinan Tulang Sapi Menggunakan Metode Kombinasi Alkali Hidrotermal dengan Dekomposisi Termal. *Jurnal Kimia*, 10(1): 228-235
- [9] Oladoja, N.A., Aboluwaye, C.O. and Oladimeji, Y.B. 2008. Kinetics and Isotherm Studies on Methylene Blue Adsorption onto Ground Palm Kernel Coat. *Turkish J. Eng. Sci.* 32: 303-312.
- [10] Mahdy, T., Mohamed, G. and Elhawary, A. 2008. Effect Methylene Blue on Intra-abdominal Adhesion Formation in Rats. *International Journal of Surgery*, 6: 452-455
- [11] Babarinde, N.A.A., Oyesiku, O.O. and Dairo, O.F. 2007. Isotherm and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Copper (II) Ions by *Erythrodontium barteri*. *International Journal of Physical Sciences*, 2(11): 300-304
- [12] Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F. and Ho, Y-H. 2009. Adsorption Thermodynamics of Methylene Blue onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 630-633
- [13] Ooi, C.Y., Hamdi, M., and Ramesh, S. 2007. Properties of Hydroxyapatite Produced by Annealing Of Bovine Bone. *Ceramics International*, 33: 1171-1177
- [14] Betancur, A.I.G., Arbelaez, D.G.E., Lopez, A.d-R., Malo, E.M.M., Monoz, E.M.R., Cortez, E.G., Gomez, P.P., Sandoval, S.J, and Garcia, M.E.R. 2013. Comparison of physicochemical properties of bio and commercial hydroxyapatite. *Current Applied Physics*, 13 (7): 1383-1390
- [15] Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S., and Chanthai, S. 2013. Nanocrystalline Hydroxyapatite From Fish Scale Waste: Preparation, Characterization and Application for Selenium Adsorption in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*. 215-216: 522-532
- [16] Bailliez, S. and Nzihou, A. 2003. The Kinetics of Surface Area Reduction During Isothermal Sintering of Hydroxyapatite Adsorbent. *Journal of Chemical Engineering*. 98: 141-152
- [17] Shaltout, Abdallah A., Allam, Moussa A., Moharrama, and Mohamed A. 2011. FTIR Spectroscopic, Thermal and XRD Characterization of Hydroxyapatite from New Natural Sources. *Journal of Spectrochimica Acta*, 83 (1): 56-60