

## Modifikasi Limbah Tulang Sapi Bali dan Pemanfaatannya untuk Adsorpsi *Methylene Blue*

### (MODIFICATION OF BALI COW BONE WASTE AND ITS APPLICATION TO ADSORPTION OF METHYLENE BLUE)

I Nengah Simpen, Ni Gusti Ayu Made Dwi Adhi Suastuti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana  
Kampus Bukit Jimbaran, Kuta Selatan, Badung, Bali 80361  
E-mail: [ngahsimpen@yahoo.com](mailto:ngahsimpen@yahoo.com)

#### ABSTRAK

Penelitian tentang modifikasi, karakterisasi, dan pemanfaatan adsorben berpori nano dari limbah tulang sapi bali untuk adsorpsi *methylene blue* (MB) telah dilakukan. Modifikasi dilakukan melalui ekstraksi hidroksiapatit (HA) dari tulang sapi, kemudian diaktivasi dengan larutan NaOH 0,4 M dan proses *coating* untuk membentuk HA bersitus oksida besi (Fe) dan kombinasi *coating* menjadi bersitus oksida besi-aluminium (Fe-Al). Adsorben yang didapat, diaplikasikan untuk mengetahui secara kuantitatif kapasitas adsorpsi *coated*-hidroksiapatit (CHA) terhadap MB sebagai limbah simulasi. Senyawa CHA dikarakterisasi jumlah situs aktif secara titrasi asam-basa, situs asam Bronsted-Lewis secara spektroskopi *fourier transform infrared* (FTIR), luas permukaan spesifik secara *MB-method*, serta ukuran pori menggunakan *surface area analyzer gasorption nitrogen*. Sementara kelimpahan Fe dan Al yang tersalut diketahui dengan *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS). Jumlah MB teradsorpsi oleh CHA, dianalisis dengan spektrofotometer *ultraviolet-visible* (UV-Vis). Hasil penelitian menunjukkan bahwa *coating* oksida Fe dan oksida Fe-Al dapat meningkatkan jumlah situs aktif (tertinggi pada  $T_1$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), distribusi situs terbentuk situs asam Lewis baru, rataan pori berukuran nano (diameter pori di bawah 58,182 nm) dengan volume pori adalah mikropori (diameter pori di bawah 2 nm), dan oksida Fe dan oksida Fe-Al telah masuk ke dalam struktur kristal HA. Sementara, luas permukaan spesifik meningkat secara berurutan  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $T_3$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $T_2$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dalam isoterm adsorpsi, *coating* pada HA secara signifikan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi adsorben dan mengikuti model Freundlich ( $R^2 > 0,77$ ) dengan kapasitas adsorpsi tertinggi pada  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,2019 mg/g) kemudian disusul  $T_2$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,7921 mg/g). Simpulan penelitian ini menunjukkan bahwa hidroksiapatit termodifikasi oksida Fe dan oksida Fe-Al dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi.

*Kata-kata kunci: tulang sapi, hidroksiapatit, adsorpsi, methylene blue*

#### ABSTRACT

The research of modification, characterization, and application of nano-porous adsorbent base on Bali cow bone waste to methylene blue (MB) adsorption has been carried out. The modification was carried out through extraction of hydroxyapatite (HA) from cow bone, then its activated by 0.4 M NaOH solution and coating to form active sites of Fe and Fe-Al oxides. The adsorbent was applied to know quantitatively adsorption capacity coated-HA (CHA) to MB as wastewaters simulation. Compound of CHA was characterized amount of active sites by base-acid titration, Bronsted-Lewis acid sites by FTIR spectroscopy, specific surface area by MB method and pore size by surface area analyzer gasorption nitrogen. While, amount of coated-Fe and Al by LIBS. Amount of MB adsorbed was analyzed by UV-Vis spectrophotometer. The results showed that coating of Fe and Fe-Al oxides increased amount of active sites, sites distribution of new Lewis acid site, average nano pore size with pore volume is microporous (less than 2 nm), and Fe and Fe-Al oxides was into HA crystal structure. The amount of active sites was the highest of  $T_1$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and all pores diameter less than 58.182 nm. While, the specific surface area increased  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $T_3$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $T_2$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectively. In the adsorption isotherm, coating on HA significantly increased ability of adsorbent and through Freundlich model ( $R^2 > 0.77$ ) with the highest adsorption capacity on  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.2019 mg/g) then  $T_2$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.7921 mg/g). Results of this research indicate that Fe and Fe-Al oxides HA-modified increased adsorption ability.

Key words: cow bone; hydroxyapatite; adsorption; methylene blue

## PENDAHULUAN

Salah satu bahan yang menarik untuk digunakan sebagai adsorben alternatif adalah tulang sapi limbah, oleh karena mengandung lebih dari 70% biomineral hidroksiapatit [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] dengan struktur berpori dan *inert*, sehingga berpotensi dimanfaatkan sebagai adsorben yang dapat didaur ulang, ramah lingkungan (biomaterial), dan dapat diperbaharui serta mudah diperoleh dan harganya murah (Wahl dan Czernuszka, 2006; Barakat *et al.*, 2009). Laperche *et al.* (1996), memanfaatkan hidroksiapatit sintesis untuk adsorpsi timbal (Pb) yang mengkontaminasi tanah. Donadel *et al.* (2009), mempreparasi hidroksiapatit sintesis secara kimiawi tersalut ferrioksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) melalui teknik semprot kering untuk produk medis. Namun, kedua penelitian tersebut 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*. Meskipun tulang sangat berpotensi sebagai adsorben, namun adsorpsi oleh tulang yang tanpa dimodifikasi memiliki unjuk kerja masih sangat terbatas, karena pori-pori masih ditutupi pengotor organik maupun anorganik serta situs aktifnya masih minim. Faktor utama penentu proses adsorpsi adalah luas permukaan spesifik (*specific surface area*) dan porositas (*porosity*) serta banyaknya situs-situs aktif (*active sites*). Kelemahan tersebut dapat diatasi melalui proses ekstraksi hidroksiapatit dari tulang dan disalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -*coated*) dan disalut kombinasi Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*coated*), karena hidroksiapatit disalut Fe-oksida dan kombinasi Fe-Al-oksida diduga dapat menunjukkan aktivitas yang tinggi akibat adsorben berukuran pori 1-100 nm (nano pori) dan bersitus aktif tinggi. Satpathy dan Chaudhuri (1997), memodifikasi batu pasir alam melalui disalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan dimanfaatkan sebagai adsorben limbah logam kadmium (Cd) dan kromium (Cr). Hasilnya, bahwa batu pasir tersalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  memiliki luas permukaan spesifik pori yang lebih besar ( $1,59 \text{ m}^2/\text{g}$ ) daripada tanpa tersalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0,04 \text{ m}^2/\text{g}$ ), oleh karena terbentuk lipatan-lipatan baru pada pori-pori batu pasir serta terbentuknya situs aktif baru Fe-oksida. Model yang sama telah pula dilakukan melalui pemanfaatan batu pasir tersalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sebagai adsorben ion nitrat (Simpem *et al.*, 2012). Dilaporkan bahwa terjadi peningkatan

kemampuan adsorpsi terhadap ion nitrat 2,83 mg/g dibandingkan tanpa disalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Disisi lain, *methylene blue* (MB) merupakan pewarna sintetis yang dominan diaplikasikan sebagai pewarna tekstil dan pencelupan (*dye*). Selain berguna sebagai pewarna yang kuat, bila limbah MB yang dibuang ke perairan tanpa diolah terlebih dahulu dapat membahayakan makhluk hidup akuatik dan manusia, karena bersifat karsinogenik, mutagenik, dan efek teratogenik (Oladoja *et al.*, 2008). Mahdy *et al.* (2008), menyebutkan bahwa MB yang dikonsumsi 2 mL konsentrasi 1% oleh tikus uji dapat mengakibatkan inflamasi, infertilitas, dan komplikasi pada organ-organ intra-abdomen.

Dalam proses pengolahan limbah, untuk menurunkan kandungan senyawa toksik dalam larutan telah digunakan beberapa metode konvensional seperti pengendapan secara kimia, koagulasi (pengumpulan), dan jerapan (adsorpsi). Dalam skala besar, cara pengendapan secara kimia dan koagulasi dinyatakan kurang efektif karena dihasilkan lumpur (*sludge*) dalam jumlah besar sehingga diperlukan pengolahan lebih lanjut dengan tahapan yang cukup panjang dan bersifat kurang ekonomis (Babarinde *et al.*, 2007), sedangkan cara adsorpsi memerlukan penanganan pada adsorben lebih sederhana dan ekonomis dibandingkan kedua cara tersebut, sehingga lebih menguntungkan untuk dikembangkan (Dermatas dan Meng, 2004; Babarinde *et al.*, 2007).

Bertitik tolak dari uraian di atas, dilakukan penelitian yang bertujuan untuk mendapatkan adsorben berpori nano berbasis pemanfaatan limbah tulang sapi bali melalui ekstraksi hidroksiapatit, selanjutnya dilakukan modifikasi (aktivasi NaOH dengan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -*coated* dan Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*coated*) dan pemanfaatannya sebagai adsorben aktif untuk adsorpsi larutan MB.

## METODE PENELITIAN

Penelitian ini adalah menggunakan hidroksiapatit ( $T_0$ , sebagai kontrol ( $P_0$ )) yang diekstraksi dari limbah tulang sapi bali teraktivasi NaOH 0,4 M ( $T_A$ ). Senyawa  $T_A$  disalut (*coated*) dalam dua jenis penyalut  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan tiga perlakuan, yaitu rasio massa 10:1 (P1-Fe); 20:1 (P2-Fe); dan 100:1 (P3-Fe) dan Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan tiga perlakuan yaitu rasio massa 10:1 (P1-Fe-Al); 20:1 (P2-Fe-Al); dan 100:1 (P3-

Fe-Al). Po, P1-Fe, P2-Fe, P3-Fe, P1-Fe-Al, P2-Fe-Al, dan P3-Fe-Al masing-masing mengadsorpsi limbah simulasi larutan MB. Sebelum menentukan kapasitas adsorpsi, terlebih dahulu ditentukan waktu kontak optimum dan isoterm adsorpsi mengikuti model Langmuir dan Freundlich, selanjutnya kapasitas (kemampuan maksimum) adsorpsi ditentukan. Selain itu, karakterisasi adsorben dari semua perlakuan juga dilakukan, yakni jumlah dan distribusi situs aktif, jumlah (kelimpahan) Fe dan Al yang tersalut, serta luas permukaan spesifik dan ukuran pori.

### Ekstraksi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi Bali

Tulang sapi bali (berupa serbuk) yang telah diambil dari lokasi (Desa Tampaksiring Gianyar), dicuci dan dibersihkan dari pengotor yang masih melekat kemudian ditiriskan untuk menghilangkan air pencucian dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110-120°C selama 12 jam. Tulang yang telah kering dihancurkan (digerus) hingga berupa serbuk dan diayak dengan ukuran lubang ayakan 0,50 mm dan tertahan ukuran lubang 0,25 mm. Selanjutnya, tulang sapi (serbuk) tersebut direndam dengan 10% natrium hipoklorit (NaOCl) selama 24 jam, dicuci dengan aquades sampai bersih, dididihkan dalam 5% natrium hidroksida (NaOH) selama tiga jam. Setelah dididihkan, dicuci dengan aquades hingga bersih dan direndam lagi dalam larutan 10% hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) selama 24 jam. Serbuk tulang selanjutnya dikalsinasi pada suhu 650°C selama tiga jam. Serbuk hidroksiapatit yang diperoleh disterilisasi pada suhu 100-150°C (Wahl dan Czernuszka, 2006). Setelah itu, hidroksiapatit diberi kode T<sub>0</sub> dan disimpan dalam desikator untuk eksperimen lebih lanjut.

### Aktivasi Hidroksiapatit dengan Basa (NaOH)

Ke dalam gelas Beaker, dimasukan sebanyak 500 g hidroksiapatit hasil preparasi sampel, lalu ditambahkan dengan larutan NaOH 0,4M dengan rasio 1:1,5 dan dipanaskan pada suhu 60-65°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 2,5 jam. Setelah diinteraksikan selama 2,5 jam, campuran disaring dan residu dicuci berulang-ulang dengan aquades sampai terbebas dari basa (sampai pH netral atau tes negatif oleh phenolphthalein). Residu yang didapat, dikeringkan dalam oven pada suhu 105-110°C sampai diperoleh berat konstan, kemudian didinginkan,

dan bila menggumpal dilakukan penggerusan, lalu diayak (diberi kode T<sub>A</sub>) dan digunakan untuk eksperimen selanjutnya.

### Penyalutan (*coating*) Hidroksiapatit dengan Ferrioksida (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Disediakan tiga buah gelas Beaker ukuran 250 mL, masing-masing diisi dengan 100 g T<sub>A</sub> dan masing-masing pula ditambahkan Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O dengan rasio massa 10:1, 20:1, dan 100:1. Ke dalam campuran tersebut ditambahkan aquades dengan rasio 22:5 dan setelah diinteraksikan selama dua menit, langsung dikalsinasi pada suhu 200°C selama lima jam (Satpathy dan Chaudhuri, 1997). Setelah proses kalsinasi, kemudian didinginkan, dan bila menggumpal digerus serta terakhir diayak. Selanjutnya, produk diberi kode T<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Produk dianalisis luas permukaan spesifik dan porositas (diameter pori dan volume mikropori) dengan *surface area analyzer gasorption nitrogen*, gugus fungsi (distribusi situs aktif) dengan spektrofotometer *fourier transform infrared* (FTIR), serta jumlah situs aktifnya secara titrasi asam-basa. Sementara jumlah (kelimpahan) Fe yang tersalut dalam adsorben diketahui dengan *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS).

### Penyalutan (*coating*) Hidroksiapatit dengan Besi-Aluminium Oksida (Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Disediakan tiga buah gelas Beaker ukuran 100 mL, masing-masing diisi dengan 50 g T<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lalu masing-masing pula ditambahkan AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan rasio massa 10:1, 20:1, dan 100:1. Ke dalam campuran tersebut ditambahkan aquades dengan rasio 22:5 dan setelah diinteraksikan selama dua menit langsung dikalsinasi pada suhu 350°C selama 12 jam. Setelah proses kalsinasi, kemudian didinginkan, dan bila menggumpal digerus serta terakhir diayak. Selanjutnya, produk diberi kode T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan T<sub>3</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Produk dianalisis luas permukaan spesifik dan porositas dengan *surface area analyzer gasorption nitrogen*, gugus fungsi (distribusi situs aktif) dengan spektrofotometer FTIR, serta jumlah situs aktifnya secara titrasi asam-basa. Sementara jumlah Al yang tersalut dalam adsorben diketahui dengan LIBS.

### Penentuan Waktu Optimum Adsorben

Sebanyak 0,3 g adsorben yang memiliki jumlah situs aktif dan luas permukaan spesifik tertinggi ditambahkan masing-masing 25,0 mL

larutan *methylene blue* 75 ppm. Selanjutnya, campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama 5, 10, 15, 30, 60, 120, dan 150 menit. Setiap waktu tertentu, campuran disaring dengan kertas saring *Whatman 42*, filtrat yang diperoleh dianalisis jumlah *methylene blue* yang tersisa dengan spektrofotometer *ultraviolet-visible* (UV-Vis). Dari eksperimen ini, dapat ditentukan waktu setimbang masing-masing adsorben terhadap larutan *methylene blue*.

### Penentuan Isoterm Adsorpsi dan Kapasitas Adsorpsi Adsorben

Untuk menentukan isoterm adsorpsi, tujuh buah labu erlenmeyer 100 mL masing-masing diisi 3,0 g  $T_0$ ,  $T_1$ - $Fe_2O_3$ ,  $T_2$ - $Fe_2O_3$ ,  $T_3$ - $Fe_2O_3$ ,  $T_1$ - $Fe-Al_2O_3$ ,  $T_2$ - $Fe-Al_2O_3$  dan  $T_3$ - $Fe-Al_2O_3$ . Pada masing-masing labu erlenmeyer, ditambahkan 25,0 mL larutan *methylene blue* dengan konsentrasi 10, 25, 50, 75, 100, dan 150 ppm, kemudian dibiarkan kontak selama waktu optimumnya sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Selanjutnya, disaring dengan kertas saring *Whatman 42* dan filtrat yang diperoleh dianalisis jumlah *methylene blue* yang tersisa dengan spektrofotometer UV-Vis. Dengan mengetahui jumlah *methylene blue* yang tersisa, sehingga jumlah *methylene blue* yang teradsorpsi dapat dihitung menggunakan

$$\text{persamaan } q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = q_e, \text{ dengan } C_0$$

dan  $C_e$  adalah konsentrasi *methylene blue* mula-mula dan pada saat kesetimbangan tercapai,  $V$  adalah volume larutan, serta  $q_{ads}$  sebagai jumlah *methylene blue* (mg) yang teradsorpsi oleh massa (g) adsorben, sehingga kemampuan adsorpsi (mg *methylene blue*/g adsorben) dapat ditentukan (Babarinde *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2009; Kongsri *et al.*, 2013). Selanjutnya diekstrapolasi ke dalam model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich (Foo dan Hameed, 2010; Kongsri *et al.*, 2013), sehingga kapasitas adsorpsi adsorben dapat ditentukan. Sebagai pembandingan dilakukan pula terhadap hidroksiapatit tanpa modifikasi ( $T_0$ ). Model isoterm adsorpsi Langmuir diketahui dengan

mengalurkan antara  $\frac{C_e}{q_{ads}}$  terhadap  $C_e$  dan model isoterm adsorpsi Freundlich dialurkan antara  $\log q_{ads}$  terhadap  $\log C_e$ . Model yang memenuhi didasarkan pada korelasi linear atau nilai koefisien korelasi ( $R^2$ )  $H^* > 1$  (Hong *et al.*, 2009).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Jumlah dan Distribusi Situs Aktif Adsorben

Jumlah situs aktif adsorben hidroksiapatit ( $H_A$ ) hasil ekstraksi tulang sapi limbah kerajinan secara hidrolisis alkali hidrotermal dan dekomposisi-termal (modifikasi metode Wahl dan Czermuszka (2006) dan Barakat *et al.* (2009) dan HA tersalut oksida besi ( $Fe_2O_3$ ) dan kombinasi oksida besi dan aluminium ( $Fe-Al_2O_3$ ) adalah jumlah situs aktif total (situs asam Brønsted dan asam Lewis) yang terikat pada permukaan adsorben tiap gramnya. Penentuan jumlah situs aktif adsorben dilakukan secara kuantitatif secara titrasi asam-basa, yang merupakan bagian dari metode volumetri. Situs asam yang ada pada permukaan adsorben direaksikan dengan basa (NaOH) berlebih. Sisa  $OH^-$  yang tidak bereaksi dengan situs asam adsorben akan bereaksi dengan asam (HCl), sedemikian hingga jumlah situs yang bereaksi ekuivalen (tepat saling menghabiskan) satu sama lainnya. Selanjutnya, nilai keasaman dikonversi sehingga jumlah situs tiap satuan massa adsorben (g) dapat dihitung. Nilai jumlah situs aktif dan distribusi situs aktif asam Bronsted dan asam Lewis adsorben disajikan pada Tabel 1.

Pada Tabel 1, tersaji bahwa aktivasi  $T_0$  ( $H_A$ ) dengan larutan NaOH 0,4 M ( $T_A$ ) terjadi peningkatan jumlah situs aktif dibandingkan  $T_0$ . Setelah proses penyalutan (*coating*)  $Fe_2O_3$  dan kombinasi  $Fe-Al_2O_3$  semua nilai lebih tinggi dibandingkan  $T_0$ . Ini berarti, proses penyalutan dapat meningkatkan jumlah situs aktif tiap gramnya. Nilai tertinggi, diperoleh pada HA tersalut kombinasi  $Fe-Al_2O_3$  rasio HA dan  $Fe-Al$  10:1 ( $T_1$ - $Fe-Al_2O_3$ ). Semakin kecil rasio HA dan  $Fe-Al$ , nilai situs aktif akan semakin kecil pula. Hal serupa terjadi pula pada penyalutan HA oleh oksida besi (oksida- $Fe$ ), bahwa semakin kecil jumlah besi yang disalutkan maka semakin kecil situs aktif.

Berdasarkan analisis FTIR yang terangkum dalam Tabel 1, distribusi situs asam Bronsted dan situs asam Lewis setelah adsorben mengadsorpsi uap amoniak, diperoleh dari analisis spektra sebagai berikut. Adsorpsi uap amoniak bertujuan untuk memperkuat munculnya gugus situs asam Bronsted, pada bilangan gelombang 1300-1550  $cm^{-1}$  dan situs asam Lewis pada bilangan gelombang 1650-1700  $cm^{-1}$  (Barakat *et al.*, 2009; Kusri dan Sontang,

Tabel 1. Hasil penentuan jumlah situs aktif dan distribusi situs aktif (situs asam Bronsted dan asam Lewis) adsorben

Adsorben	Jumlah situs aktif (x 10 <sup>20</sup> situs/g)	Situs Asam Bronsted(cm <sup>-1</sup> )	Situs Asam Lewis(cm <sup>-1</sup> )
T <sub>0</sub>	0,3541	1161,15; 1415,75 dan 1471,69	—
T <sub>A</sub>	0,9412	1172,72; 1465,9 dan 1413,82	—
T <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9385	1151,5; 1452,4 dan 1411,89	1643,35
T <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3598	1168,86; 1463,97 dan 1413,82	1641,42
T <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6413	1170,79; 1456,26 dan 1413,82	1641,42
T <sub>1</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0694	1170,79; 1456,26 dan 1413,82	1641,42
T <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1643	1157,29; 1456,26 dan 1413,82	1639,59
T <sub>3</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1641	1176,58; 1456,26 dan 1411,89	1643,35

T<sub>0</sub> (hidroksiapatit, HA hasil ekstraksi dari tulang); T<sub>A</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M); T<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1); T<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1); T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1); T<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); dan T<sub>3</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1).

2012). HA (T<sub>0</sub>) dan HA teraktivasi NaOH 0,4 M (T<sub>A</sub>) memiliki situs asam Bronsted vibrasi gugus H-N yang terikat pada gugus fosfat (P-O-H-N). Gugus tersebut muncul pula pada T<sub>A</sub> tersalut oksida-Fe dan T<sub>A</sub> tersalut oksida-Fe-Al. Namun, situs asam Lewis tidak muncul pada adsorben T<sub>0</sub> dan T<sub>A</sub>. Situs asam Lewis muncul pada T<sub>A</sub> tersalut oksida-Fe dan T<sub>A</sub> tersalut oksida-Fe-Al, yang merupakan vibrasi gugus dari Fe-N atau Fe-Al-N. Gugus tersebut terikat dalam struktur molekul hidroksiapatit (HA) Ini berarti bahwa penyalutan oksida-Fe dan oksida-Fe-Al pada HA telah memunculkan adanya situs asam Lewis baru.

**Jumlah Besi (Fe) dan Aluminium (Al) yang Tersalut dalam Adsorben**

Jumlah Fe dan Al yang tersalut (*coated*) dalam adsorben dianalisis menggunakan LIBS. Hasil analisis terangkum dalam tabel 2.

Pada Tabel 2, tersaji bahwa semakin tinggi rasio Fe dan Al yang disalutkan (*coated*) pada HA, maka jumlah Fe dan Al yang tersalut juga meningkat, begitu pula sebaliknya. Ini berarti bahwa peningkatan jumlah Fe dan Al yang terkandung dalam adsorben pada peningkatan rasio massa Fe dan Al, menunjukkan bahwa proses penyalutan (*coating*) telah benar-benar masuk ke dalam struktur kristal hidroksiapatit (HA). Kumar *et al.* (2008), menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi mula-mula besi (Fe) pada proses *coating* bersinergi terhadap peningkatan *Fe-loading* pada permukaan media. Selanjutnya berdasarkan difraktogram sinar-X,

*Fe-loading* benar-benar membentuk kristal dengan puncak (*peak*) yang tajam dan intensitas (*arbitrary units*) maksimum.

**Luas Permukaan Spesifik dan Porositas Adsorben**

Penentuan luas permukaan spesifik adsorben secara metode biru metilen (*methylene blue method*) serta diameter pori dan volume mikropori secara metode *Brunauer, Emmett,* dan *Teller* (BET) disajikan pada Tabel 3.

Tabel 2. Hasil penentuan kandungan (kelimpahan) besi (Fe) dan aluminium (Al) yang tersalut dalam adsorben

Adsorben	Fe Tersalut (a.u)	Al Tersalut (a.u)
T <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185	0
T <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	0
T <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	111	0
T <sub>1</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185	47
T <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	35
T <sub>3</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	111	18,33

T<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1); T<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1); T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1); T<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); dan T<sub>3</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1); a.u = *arbitray units*.

Tabel 3. Hasil penentuan luas permukaan spesifik, diameter pori dan volume mikropori adsorben

Adsorben	Luas Permukaan Spesifik (m <sup>2</sup> /g)	Diameter Pori (nm)	Volume Mikropori (cm <sup>3</sup> /g)
T <sub>0</sub>	8,6564	3,066	0,000
T <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9389	3,410	0,006
T <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0147	18,937	0,003
T <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,7109	33,819	0,002
T <sub>1</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5306	3,060	0,004
T <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8371	3,074	0,004
T <sub>3</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0179	58,182	0,001

T<sub>0</sub> (hidroksiapatit, HA hasil ekstraksi dari tulang); T<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1); T<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1); T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1); T<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); dan T<sub>3</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1).

Pori yang terbentuk semua berukuran nano (*nano-porous*) karena diameter pori berukuran lebih kecil dari 100 nm. Penyalutan oleh oksida Fe dan oksida Fe-Al telah membentuk volume mikropori (diameter pori lebih kecil dari 2 nm) (Ishizaki *et al.*, 1998) dibandingkan tanpa penyalutan (T<sub>0</sub>). Luas permukaan spesifik, kecuali untuk T<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan T<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semua adsorben tersalut oksida Fe dan tersalut oksida Fe-Al memiliki luas permukaan spesifik lebih besar dibandingkan HA (T<sub>0</sub>, kontrol). Hal tersebut menunjukkan bahwa penyalutan pada rasio 20:1 dan 100:1 untuk oksida-Fe dan rasio 100:1 untuk oksida-Fe-Al pada HA telah meningkatkan luas permukaan spesifiknya. Luas permukaan spesifik adsorben diperoleh tertinggi pada HA tersalut oksida Fe rasio 100:1 (T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), yaitu 9,7109 m<sup>2</sup>/g. Semakin tinggi jumlah Fe dan jumlah Al yang disalutkan, maka luas permukaan spesifik adsorben semakin menurun. Ini diduga, semakin tinggi jumlah Fe dan Al yang disalutkan justru akan menutupi mulut pori, akibatnya terjadi penurunan luas permukaan spesifiknya. Namun, untuk rasio Fe dan Fe-Al tersalut relatif rendah, proses penyalutan diduga telah dapat membentuk lipatan-lipatan baru pada pori HA. Peningkatan rasio Fe atau Al menyebabkan penurunan diameter pori, akan

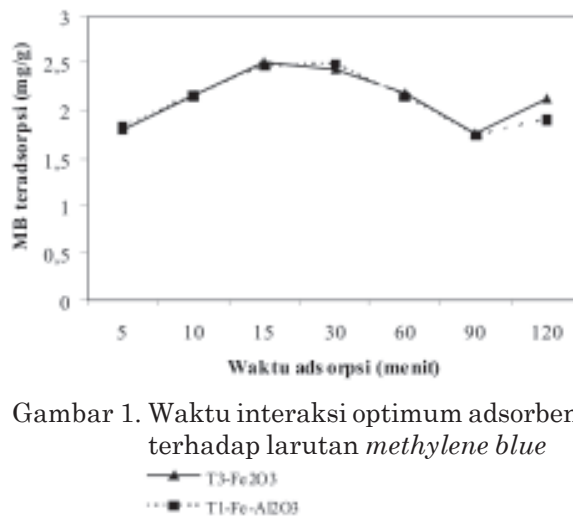
tetapi volume mikropori menjadi meningkat. Artinya, proses penyalutan telah membentuk lipatan-lipatan baru sehingga mikropori telah terbentuk. Fenomena ini, sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Simpén *et al.* (2012), bahwa proses penyalutan oleh oksida-Fe diduga dapat menyebabkan terbentuknya lipatan-lipatan baru, sehingga ukuran pori dapat berubah. Secara morfologi permukaan (*surface morphology*) hal yang sama dilaporkan pula oleh Kumar *et al.* (2008) oleh karena adanya pengisian (*loading*) oleh oksida-Fe.

**Optimasi Waktu Interaksi Adsorben**

Penentuan waktu interaksi optimum adsorben dengan konsentrasi MB 75 ppm dipilih untuk adsorben yang memiliki jumlah situs aktif tertinggi, yaitu T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan yang memiliki luas permukaan spesifik tertinggi, yaitu T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ini didasarkan pada hasil karakterisasi adsorben (Tabel 1 dan Tabel 3).

Pada Gambar 1, disajikan bahwa waktu optimum 30 menit dengan MB teradsorpsi 2,49 mg/g untuk T<sub>1</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan 15 menit dengan MB teradsorpsi 2,52 mg/g untuk T<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hasil tersebut, selanjutnya dipilih waktu optimum 15 menit dalam penentuan isoterm adsorpsi adsorben, karena waktu interaksi 15 menit memiliki kemampuan adsorpsi terhadap MB tertinggi. Artinya, waktu interaksi tersebut paling efektif dibandingkan waktu interaksi 30 menit.

Optimasi waktu interaksi tersebut, sesuai dengan hasil yang dilaporkan Simpén *et al.* (2012) dan Kongsri *et al.* (2013), bahwa adsorpsi meningkat pada konsentrasi awal tertentu kemudian manurun secara gradual dan akhirnya konstan sampai keadaan setimbang tercapai.



Gambar 1. Waktu interaksi optimum adsorben terhadap larutan *methylene blue*

**Isoterm Adsorpsi dan Kapasitas Adsorpsi**

Interaksi antara fasa cair dan adsorben umumnya digambarkan dengan isoterm adsorpsi. Isoterm adsorpsi (*adsorption isotherm*) dipelajari untuk mengetahui hubungan antara jumlah adsorbat (MB) yang teradsorpsi tiap gram adsorben terhadap variasi konsentrasi pada kondisi suhu konstan (Kongsri *et al.*, 2013). Hasil penentuan tersebut disajikan dalam Gambar 2.

Pada Gambar 2, diperoleh bahwa kenaikan konsentrasi MB mula-mula memberikan kenaikan jumlah MB yang teradsorpsi oleh tiap massa (g) adsorben. Hidroksiapatit teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe dan Al memberikan peningkatan jumlah MB yang teradsorpsi ( $q_{ads}$ ) dibandingkan HA ( $T_0$ ) terutama pada konsentrasi MB mula-mula di atas 25 ppm. Ini berarti bahwa penyalutan (*coating*) pada HA dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap larutan MB. Fenomena ini sejalan dengan penelitian Kongsri *et al.* (2013), bahwa jumlah adsorbat yang teradsorpsi ( $q_{ads}$ ) untuk adsorben hidroksiapatit dari tulang ikan dan hidroksiapatit komersial, terus meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi mula-mula adsorbat selenium (Se), namun berbeda halnya untuk adsorben khitosan bahwa pada konsentrasi adsorbat mula-mula tinggi, maka  $q_{ads}$  tidak dibarengi mengalami peningkatan secara kontinyu, melainkan pada konsentrasi tertentu keadaan jenuh tercapai.

Deskripsi secara matematika dari kesetimbangan kapasitas adsorpsi dalam proses adsorpsi

secara kuantitatif dapat diprediksi. Model-model Langmuir dan Freundlich digunakan untuk menggambarkan isoterm adsorpsi (Kongsri *et al.*, 2013). Model Langmuir mengasumsikan bahwa adsorbat yang teradsorpsi secara lapis tunggal (*monolayer*) dan cocok untuk permukaan adsorben homogen, dengan

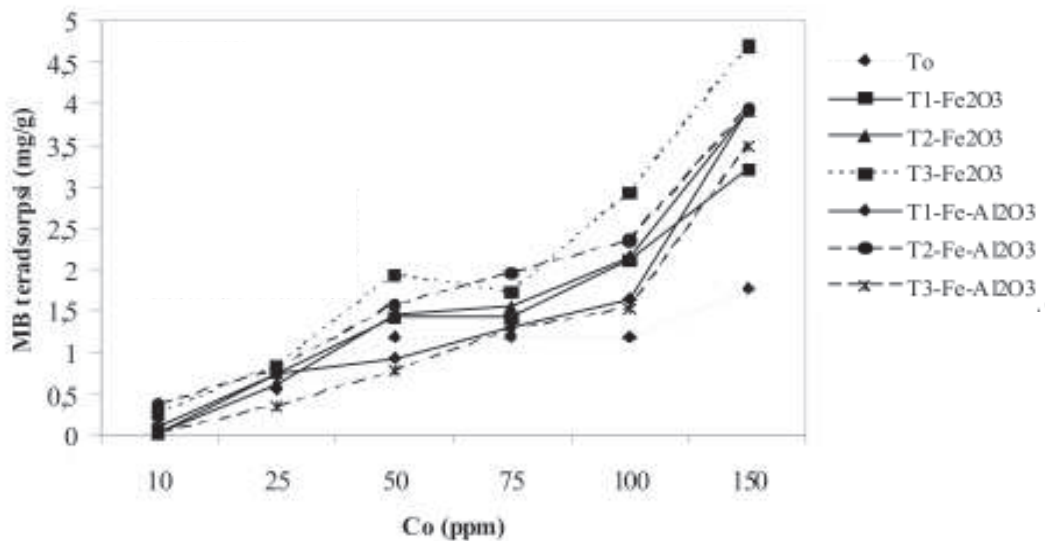
$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$

Dimana,  $q_m$  adalah jumlah MB maksimum teradsorpsi tiap massa adsorben (mg/g),  $q_{ads}$  sebagai jumlah MB (mg) yang teradsorpsi oleh massa (g) adsorben,  $C_e$  sebagai konsentrasi MB pada saat kesetimbangan tercapai (mg/L), dan  $K_L$  sebagai konstanta Langmuir (L/mg) yang dihubungkan dengan afinitas MB. Sedangkan, model isoterm adsorpsi Freundlich menggambarkan permukaan adsorben yang heterogen dan adsorbat teradsorpsi secara lapis jamak (*multilayer*). Bentuk persamaan isoterm adsorpsi Freundlich adalah

$$\log q_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

dimana  $K_L$  sebagai konstanta Freundlich yang menyatakan kapasitas adsorpsi adsorben terhadap MB (mg/g) dan  $n$  sebagai konstanta yang menyatakan kekuatan ikatan antara solut (MB) dengan adsorben (Foo dan Hameed, 2010; Kongsri *et al.*, 2013).

Pada Tabel 4, disajikan bahwa isoterm adsorpsi yang memenuhi adalah model isoterm adsorpsi Freundlich karena nilai koefisien



Gambar 2. Grafik pengaruh konsentrasi *methylene blue* mula-mula terhadap jumlah yang teradsorpsi oleh tiap massa (g) adsorben

Tabel 4. Isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsinya

Adsorben	Isoterm Langmuir		Isoterm Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$	$R^2$
$T_0$	2,2883	0,4286	1,2009	0,2643	0,8557
$T_1$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6724	0,2419	2,0908	0,3868	0,8734
$T_2$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6859	0,2815	2,4349	0,3390	0,7709
$T_3$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7519	0,0460	3,2019	0,2831	0,9193
$T_1$ -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0749	0,1610	2,0606	0,6709	0,8444
$T_2$ -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0710	0,6766	2,7921	0,6059	0,9870
$T_3$ -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8100	0,3929	1,9807	0,3328	0,9407

$T_0$  (hidroksiapatit, HA hasil ekstraksi dari tulang);  $T_1$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1);  $T_2$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1);  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1);  $T_1$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 10:1);  $T_2$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 20:1); dan  $T_3$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HA teraktivasi NaOH 0,4 M tersalut Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rasio 100:1).

korelasi ( $R^2$ ) > 0,77 atau aluran antara  $\log q_{ads}$  terhadap  $\log C_e$  membentuk garis lurus (Kongsri *et al.*, 2013). Artinya, adsorben menggambarkan permukaan yang heterogen dan proses penutupan situs aktif permukaan terjadi secara *multilayer* (Foo dan Hameed, 2010; Kongsri *et al.*, 2013). Berdasarkan nilai tersebut, maka kapasitas adsorpsi adsorben terhadap MB ( $K_p$ ) tertinggi pada adsorben  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,2019 mg/g) atau meningkat 166,63% dibandingkan adsorben tanpa modifikasi ( $T_0$ ), kemudian disusul  $T_2$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,7921 mg/g) atau meningkat 132,50%. Ini berarti bahwa penyalutan (*coating*) pada HA dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap larutan MB. Hal tersebut terkombinasi dengan karakteristik jumlah situs aktif dan luas permukaan spesifik (Tabel 1 dan Tabel 3), bahwa luas permukaan spesifik terbesar dan jumlah situs aktif yang medium (*moderate*) maka kapasitas adsorpsi semakin besar. Namun berdasarkan nilai  $1/n$ , kekuatan ikatan antara solut (MB) dengan adsorben  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relatif lebih lemah (0,2831) dibandingkan  $T_2$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,6059).

### SIMPULAN

Penyalutan (*coating*) oksida-Fe dan oksida-Fe-Al pada hidroksiapatit yang diekstraksi dari limbah tulang sapi bali dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi adsorben terhadap

*methylene blue* dan mengikuti model Freundlich ( $R^2 > 0,77$ ), dengan kapasitas adsorpsi tertinggi pada  $T_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,2019 mg/g) atau meningkat 166,63% dibandingkan adsorben tanpa modifikasi kemudian disusul  $T_2$ -Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,7921 mg/g) atau meningkat 132,50%.

### SARAN

Penelitian lanjutan perlu dilakukan untuk mempelajari kemampuan adsorpsi dari adsorben hasil terbaik terhadap limbah simulasi campuran (misalnya larutan MB dan logam berat) dalam variasi rasio serta terhadap limbah sebenarnya, misalnya limbah pencelupan.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam kesempatan ini, diucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat (DRPM) Ristekdikti melalui Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM) Universitas Udayana, atas pemberian bantuan finansial penelitian Hibah Bersaing Desentralisasi tahun 2015, sehingga pelaksanaan penelitian dapat berjalan sesuai rencana. Selain itu, diucapkan pula kepada Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Udayana atas fasilitas laboratorium pendukung kegiatan penelitian ini.



## DAFTAR PUSTAKA

- Babarinde NAA, Oyesiku OO, Dairo OF. 2007. Isoterm and thermodynamic studies of the biosorption of cooper (II) ions by *Erythrodontium barteri*. *Int J of Phys Sci* 2(11): 300-304.
- Barakat NAM, Khil MS, Omran AM, Sheikh FH, Kim HY. 2009. Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods. *J of Mater Proc Technol* 209: 3408–3415.
- Dermatas D, Meng X. 2004. Removal of As, Cr, and Cd by adsorptive filtration. *Glob Nest the Int J* 5(1): 73-80.
- 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.
- Foo, KY. And Hameed, BH. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 156. 2-10.
- Hong S, Wen C, He J, Gan F, Ho Y-H. 2009. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *J of Hazard Mater* 167: 630-633.
- Kongsri S, Janpradit K, Buapa K, Techa-wongstien S, Chanthai, S. 2013. Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chem Eng J* 215-216: 522-532.
- Kumar A, Gurian PL, Bucciarelli-Tiger RH, Mitchell-Blackwood J. 2008. Iron oxide-coated fibrous sorbents for arsenic removal. *JAWWA* 100(4): 151-164.
- Kusrini E, Sontang M. 2012. Characterization of X-ray diffraction and electron spin resonance: effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite. *Rad Phis & Chem* 81: 118-125.
- Laperche V, Traina SJ, Gaddam P, Logan, TJ. 1996. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: reactions with syntetic apatite. *Environ Sci Technol* 30: 3321-3326.
- Mahdy T, Mohamed G, Elhawary A. 2008. Effect methylene blue on intra-abdominal adhesion formation in rats. *Int J of Surg* 6: 452-455.
- Oladoja NA, Aboluwoye CO, Oladimeji YB. 2008. Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Turkish J Eng Env Sci* 32: 303-312.
- Ishizaki K, Komarneni S, Nanko M. 1998. *Porous materials process technology and applications*. Materials Technology Series. London Kluwer Academic Publishers. 1-10.
- Satpathy K, Chaudhuri M. 1997. Treatment of cadmium-plating and cromium-plating wastes by iron oxide-coated sand. *Environ Sci Technol* 31: 1452-1462.
- Simpem IN, Suarya P, Yogi PK. 2012. Pemanfaatan batu pasir laut warna hitam teraktivasi NaOH 4 N dan tersalut Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebagai adsorben ion nitrat. *JKim* 6(2): 169-177.
- Wahl DA, Czernuszka JT. 2006. Collagen-hydroxyapatite composites for hard tissue repair. *Europ Cell & Mater* 11: 43-56.