

**PERBANDINGAN KEMAMPUAN TULANG IKAN PARI
SEBELUM DAN SESUDAH KALSINASI DALAM MENJERAP
LOGAM TEMBAGA**

Khoirun Nisa & Anastasia Wheni Indrianingsih

UPT Balai Pengembangan Proses dan Teknologi Kimia - LIPI
Telp/Fax (0274) 392570, E-mail : nisa.khoirun@yahoo.com

ABSTRACT

The experiment was carried out to compare the ability of original and calcined *Himantura sp.* fish bone to adsorb copper ion. Fish bone was calcined at 600-800 °C for 6 hours. Adsorption of copper ion was conducted in various time and room temperature. Crystalline alteration of calcined was analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and copper concentration was analyzed using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The result of research showed that adsorption capacity of original and calcined fish bone were 5,82 mg/g and 6,00 mg/g (b/b) respectively. The adsorption rate of Cu (II) according to Langmuir's isotherm adsorption model was $9,1 \times 10^{-3}$ minutes for original fish bone and $83,1 \times 10^{-3}$ minutes for calcined fish bone. The equilibrium rate constant of adsorption of original and calcined fish bone were $17,67 \times 10^4$ L/mol and $43,59 \times 10^4$ L/mol respectively.

Key words: *adsorption, copper, Himantura sp. fish bone*

PENDAHULUAN

Logam berat banyak digunakan dalam berbagai keperluan terutama untuk sektor industri yang kegiatan produksinya bersifat terus menerus. Apabila logam-logam berat tersebut mencemari tanah, air dan udara yang selanjutnya terkonsumsi oleh organisme, maka akan mengumpul dalam waktu yang lama yang bersifat sebagai racun yang akumulatif, artinya tidak bisa diurai oleh organ tubuh. Menurut Kementrian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan ke dalam 3 kelompok, yaitu bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn; bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co; sedangkan bersifat toksik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe. Tembaga (Cu (II)) biasa digunakan dalam industri elektronika, pestisida serta digunakan sebagai pelapis anti kotor pada cat. Kegunaannya yang cukup luas diberbagai bidang industri

menimbulkan dampak yang signifikan terhadap lingkungan. Metoda yang biasa digunakan untuk menghilangkan Cu (II) dari limbah adalah dengan mengendapkan tembaga hidroksida melalui proses *liming* (Findon *et al.*, 1993). Metode-metode yang cukup penting yang telah dikembangkan dalam pengolahan limbah logam meliputi metode filtrasi, pengendapan secara kimia, adsorpsi, elektrodposisi serta sistem membran. Semua pendekatan tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Meskipun filtrasi dan pengendapan secara kimia tidak membutuhkan biaya yang cukup tinggi dan cukup efektif dalam menghilangkan sejumlah besar ion-ion logam dengan cepat, namun metode ini tidak mampu menghilangkan ion-ion logam dalam *trace level*. Sistem adsorpsi dan pertukaran ion dapat digunakan untuk mengurangi konsentrasi logam pada ukuran *parts per million* (ppm) (Kaminski and Modrzejewska, 1997). Penggunaan bahan biomaterial sebagai penyerap ion logam berat merupakan alternatif yang memberikan harapan. Sejumlah biomaterial seperti lumut, daun teh, sekam padi dan sabut kelapa sawit, begitu juga dari bahan non biomaterial seperti perlit, tanah gambut, lumpur aktif serta bahan sintesis arang aktif telah digunakan sebagai bahan penyerap logam-logam berat dalam air limbah (Marganof, 2003).

Ikan mengandung mineral seperti kalsium, fosfor, magnesium, dan tembaga, terutama pada bagian kepala, tulang dan kulit (BPTP). Secara fisik, ikan terdiri atas kepala 21%, tulang 14%, sisik dan sirip 13%, isi perut 16% dan bagian otot (daging) 36%. Adapun secara kimia, ikan mengandung protein 16-21%, lemak 0,2-2,5%, abu 1,2-1,5%, dan air sekitar 66-81%. Untuk kebutuhan non-pangan, banyak jenis produk dapat dibuat dari limbah ikan. Di antaranya adalah kulit ikan, selain disamak menjadi kulit sebagai bahan kerajinan, juga dapat dibuat lem. Lem dapat dibuat juga dari sisik dan tulang ikan. Tulang ikan juga dapat dibuat bubuk sebagai bubuk kalsium, sedangkan sisik dapat juga dijadikan bahan pelapis yang menyerupai mutiara. Chondritin, yang diyakini berkhasiat dalam pengobatan, serta gelatin, yang biasa dipakai dalam pengolahan pangan, dapat diekstrak dari bagian kepala, dan tulang ikan. Tulang ikan mengandung material hidroksiapatit yang memiliki kemampuan untuk adsorpsi logam berat. Sintesis hidroksiapatit cukup mahal sehingga bahan tersebut jarang digunakan sebagai adsorben. Pada

penelitian ini dilakukan adsorpsi logam tembaga menggunakan limbah tulang ikan pari yang cukup melimpah keberadaannya di Gunungkidul, Yogyakarta.

METODOLOGI

- Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: hot plate stirer, magnetic stirer, pH meter, diskmill, neraca analitik Sartorius, oven Memmert, Spektroskopi Serapan Atom (AAS) Shimadzu, Scanning Electron Microscopy (SEM) Hitachi TM 1000, furnace dan alat-alat gelas.
- Bahan yang digunakan antara lain: tulang ikan pari, larutan tembaga nitrat (CuNO_3) dari Merck, akuades, H_2SO_4 dari Merck.
- Metode yang dilakukan pada penelitian ini adalah:

a. Preparasi awal

Tulang ikan pari dicuci bersih dan diserbukkan hingga 100-120 mesh. Sebagian serbuk tulang ikan pari di kalsinasi pada suhu 600-700 °C selama 6 jam. Struktur kristal ikan pari original dan terkalsinasi dianalisis menggunakan SEM. Konsentrasi larutan tembaga dibuat menjadi 30 mg.L^{-1}

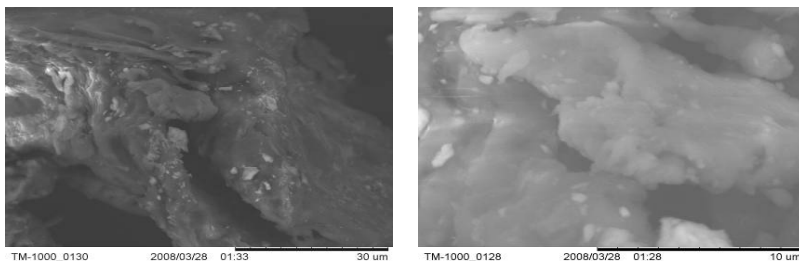
b. Penentuan kinetika adsorpsi tembaga oleh tulang ikan pari

Adsorpsi logam tembaga oleh tulang ikan pari yang dikalsinasi maupun yang original (tanpa kalsinasi), dilakukan pada suhu kamar dengan metode batch. Konsentrasi larutan awal tembaga dibuat konstan yaitu 30 ppm. Serbuk tulang ikan pari diaduk dalam larutan tembaga dengan kecepatan 500 rpm selama 60, 90, 120 dan 180 menit. Tembaga yang terlarut dalam larutan disaring untuk dianalisis menggunakan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

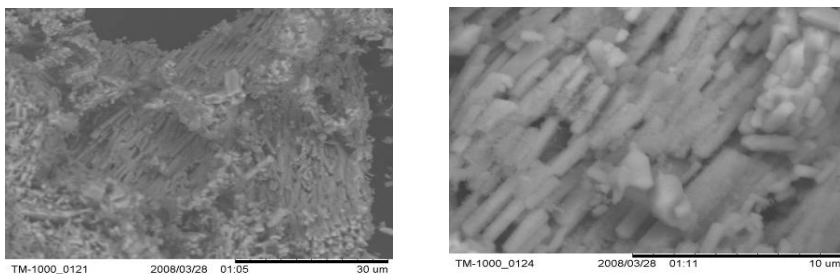
Tulang ikan memiliki suatu senyawa yang disebut dengan hidroksiapatit. Hidroksiapatit adalah komponen utama dari tulang dan gigi yang memiliki rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, unit heksagonal dengan parameter $a = b = 0,9432 \text{ nm}$, $c = 0,6881 \text{ nm}$ dan $\gamma = 120^\circ$). Analisis SEM dilakukan untuk melihat kristalinitas suatu senyawa secara kualitatif, dengan bidang permukaan suatu material. Hasil analisis SEM tulang ikan pari (TIP) sebelum dan sesudah kalsinasi ditunjukkan oleh gambar 1 dan 2 di bawah ini. Gambar 2. memperlihatkan struktur

permukaan tulang ikan pari yang tidak teratur. Sedangkan pada gambar 3, struktur permukaan tulang ikan pari lebih teratur dan berbentuk batang yang seragam. Ketidakteraturan pada tulang ikan pari original disebabkan oleh masih banyaknya senyawa organik yang tidak berbentuk kristal. Kalsinasi dilakukan untuk memperbaiki sifat kristalinitas suatu material. Dengan kalsinasi dimungkinkan senyawa-senyawa organik suatu material akan hilang sehingga menjadi oksida logam. Pada tulang ikan terkalsinasi, kristalinitas hidroksiapatit semakin meningkat. Pemanasan pada suhu 600-800 °C mengubah struktur tulang ikan pari menjadi hidroksiapatit anorganik (Ozawa et.al, 2004).

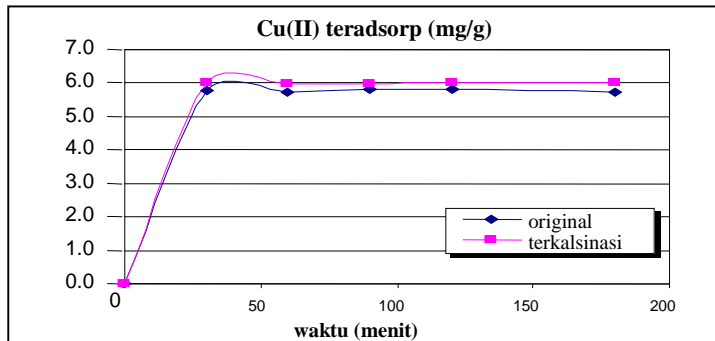


Gambar 1. Struktur TIP sebelum kalsinasi

Sifat fisika dan kimia suatu material penyerap dapat dipelajari melalui kinetika adsorpsinya terhadap suatu logam tertentu. Berdasarkan studi tersebut dapat dilihat apakah bahan tersebut merupakan adsorben yang baik atau bukan. Tulang ikan mengandung molekul alami, hidroksiapatit, yang memiliki kapasitas pertukaran dan adsorpsi yang cukup tinggi untuk beberapa ion logam berat. Beberapa pemanfaatan hidroksiapatit dari limbah tulang ikan perairan wilayah Asia telah dilakukan. Jumlah Cu (II) teradsorp pada beberapa variasi waktu ditunjukkan oleh gambar 3.



Gambar 2. Struktur TIP sesudah kalsinasi

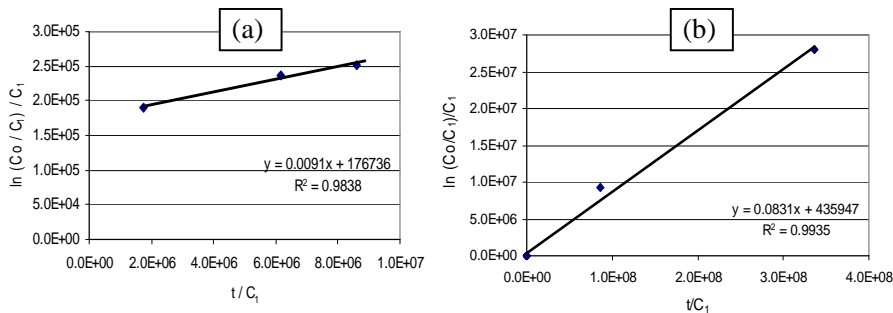


Gambar 3. Kinetika adsorpsi tembaga oleh TIP pada variasi waktu

Pada menit ke-120, kapasitas adsorpsi tulang ikan pari terhadap logam tembaga sebelum kalsinasi mencapai 2,91 mg/0,5 mg tulang ikan pari yang digunakan. Sedangkan pada tulang ikan pari terkalsinasi mencapai 3,00 mg/0,5 mg tulang ikan pari. Pada waktu tersebut tulang ikan pari terkalsinasi dapat mengadsorp logam tembaga hingga 100 % sedang tulang ikan pari original hanya mengadsorp hingga 97 %. Kalsinasi dilakukan untuk memperbaiki struktur tulang ikan dalam hal berikatan dengan molekul lain. Melalui kalsinasi, tulang ikan membentuk struktur mikro dan makro pori. Struktur mikro dan makro pori ini akan mempermudah larutan tembaga untuk berinteraksi dan menginduksi tulang ikan pari. Struktur setelah kalsinasi, menjadikan tulang ikan memiliki kemampuan yang lebih besar dalam mengadsorp ion-ion logam berat. Adsorpsi logam tembaga oleh tulang ikan pari original maupun tulang ikan pari terkalsinasi mulai konstan pada menit ke-90 hingga ke-120. Kesetimbangan adsorpsi tercapai pada interval waktu tersebut.

Kesetimbangan adsorpsi terjadi ketika larutan dikontakkan dengan adsorben padat maka molekul dari adsorbat berpindah dari larutan ke padatan sampai konsentrasi adsorbat di larutan dan padatan dalam keadaan setimbang (Sontheimer et.al, 1988). Jika data kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh pada temperatur konstan maka berlaku adsorpsi isotermis. Persamaan empiris yang biasa digunakan untuk menerangkan adsorpsi isotermis adalah persamaan Freundlich dan persamaan Langmuir. Pada penelitian ini kinetika adsorpsi dipelajari menggunakan rumusan kinetika adsorpsi oleh Santosa dan Muzakky (220) yang merupakan turunan dari model isotermis Langmuir. Plot antara \ln

$(C_0/C_1)/C_1$ dengan t/C_1 memberikan harga konstanta kesetimbangan adsorpsi (K) dan konstanta laju adsorpsi (k).



Gambar 4 Adsorpsi isoteremis tembaga oleh TIP original (a) & TIP terkalsinasi (b)

Masing-masing harga K dan k untuk kedua material adsorben disajikan pada tabel 1 di bawah ini.

Tabel 1. Konstanta laju adsorpsi dan konstanta kesetimbangan adsorpsi tembaga oleh tulang ikan pari sebelum dan sesudah kalsinasi

| Adsorben | k (menit ⁻¹) ($\times 10^{-3}$) | K (L/mol) ($\times 10^3$) | r |
|------------------|---|-----------------------------|--------|
| TIP original | 9,1 | 176,74 | 0.9838 |
| TIP terkalsinasi | 83.1 | 435,95 | 0.9935 |

Harga k maupun K dari tulang ikan pari terkalsinasi lebih besar dibandingkan dengan tulang ikan pari original. Laju adsorpsi oleh tulang ikan pari terkalsinasi terjadi lebih cepat dari tulang ikan original. Konstanta kesetimbangan adsorpsi tulang ikan terkalsinasi jauh lebih tinggi daripada tulang ikan original. Pada tulang ikan terkalsinasi, kesetimbangan benar-benar telah terjadi, ditunjukkan dengan jumlah Cu (II) yang mulai konstan pada menit ke-90 bahkan mencapai maksimal pada menit ke-120. Sedangkan pada tulang ikan original, jumlah tembaga teradsorpsi belum maksimal dan masih dapat bertambah lagi sehingga dapat dikatakan pada menit ke-90 hingga 120 adsorpsi belum mencapai kondisi yang konstan.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa tulang ikan pari yang telah dikalsinasi mampu mengadsorpsi logam tembaga lebih tinggi

dibandingkan dengan tulang ikan pari original dengan kapasitas adsorpsi sebesar 5,82 mg/g. Kesetimbangan adsorpsi tulang ikan pari sebelum dan sesudah kalsinasi mengikuti model adsorpsi isotermis Langmuir dengan linieritas yang cukup tinggi dan harga K, masing-masing adalah $17,67 \times 10^4$ L/mol dan $43,59 \times 10^4$ L/mol. Sedangkan konstanta laju adsorpsi masing-masing adalah $9,1 \times 10^{-3}$ menit dan $83,1 \times 10^{-3}$ menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada kepala UPT BPPTK LIPI serta bapak Satriyo Krido Wahono, ST yang telah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Findon, A, Mckay, G, Blair, H.S. 1993. Transport Studies for the Sorption of Copper Ions by Chitosan. *J. of Environ. Sci. and Health*. A28(1). Pp 173 - 185.
- Indrianingsih, A.W, Nisa, K. 2008. Adsorption of Zn(II) on Dayastis Uarnak Fishbone: The Kinetics And Adsorption Capacities. Prosiding Seminar Nasional Kimia XVIII. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta. Pp: 781-787
- Kaminski, W, Modrzejewska, Z. 1997. Application of Chitosan Membranes in Separation of Heavy Metal Ions. *Sep. Sci. Technol.* 32 (16). Pp 2659 - 2668.
- Marganof, 2003. Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, dan Tembaga) di Perairan, Makalah Pribadi Pengantar Ke Falsafah Sains) Program Pasca Sarjana / S3 Institut Pertanian Bogor, Bogor
- Ozawa, M, Satake, K. 2004. The Effect of Heat Treatment on Aqueous Copper Removal Property of Fish-Bone Waste-Originated Ceramic. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 112 (5), S1398-S1401
- Sontheimer et.al. 1988. Activated Carbon for Water Treatment, second edition in English, DVGW-Forschungsstelle
- Sutamihardja, R,T,M, Adnan, K dan Sanusi. 1982. Perairan Teluik Jakarta Ditinjau dari Tingkat Pencemarannya. Fakultas Pascasarjana, Jurusan PSL. IPB Tim BPTP, Metodologi Penelitian dan Pengkajian Perikanan.