

Sintesis Hidroksiapatit Melalui Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

Kulit Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal

Jefry Soclin Sianipar¹⁾, Yelmida Azis²⁾, dan Zultiniar²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Laboratorium Material dan Korosi

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

*Email : jefrysoclin@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a calcium phosphate compound which is bioactive ceramic material with high bioafinitas and the principal inorganic constituent of bones and teeth. Hydroxyapatite (HAp) materials used as bone implants, adsorbents and catalysts. In this research synthesis of hydroxyapatite can be made by using material which is rich of CaCO_3 like PCC blood calm shell with a composition of 95.5% CaCO_3 . PCC blood calm shell which has calcium source was synthesized to HAp by hydrothermal process with varied ratio Ca/P (1.61, 1.67, and 1.73) and reaction temperature (140°C, 160°C, 180°C, and 200°C). HAp synthesized result has been analyzed using X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of FTIR analysis, synthesis of HAp with hydrothermal method through precipitated calcium carbonat (PCC) showed the formation of hydroxyapatite in the presence of peaks PO_4^{3-} dan OH. The highest peak is obtained at ratio Ca/P 1.61 at reaction temperature of, 140°C, 160°C, 180°C, and 200°C. XRD diffraction results in hydroxyapatite get the highest purity obtained at ratio Ca/P of 1.61 at temperature of 180°C with a hexagonal crystal structure. The results of SEM-EDX analysis, show that the morphological form of agglomerates or clumping. The molar ratio of Ca/P of hydroxyapatite which is made from sea shells seashell waste through the PCC is 1,77.

Keywords : PCC Blood Calm Shell, pH, Temperature, Hydroxyapatite, Hydrothermal Method.

1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara dengan wilayah kelautan yang cukup luas, sehingga dapat dikatakan bahwa negara Indonesia memiliki potensi sumber daya perairan yang sangat melimpah. Pemanfaatan sumber daya perairan Indonesia sampai saat ini hanya sebatas konsumsi daging hewan laut seperti ikan, udang, dan hewan laut lainnya, sedangkan limbah yang dihasilkannya masih belum termanfaatkan. Salah satu limbah perairan yang cukup potensial adalah limbah kulit kerang.

Provinsi Riau merupakan salah satu daerah yang memiliki potensi penghasil kerang yang cukup tinggi. Berdasarkan data Statistik Perikanan Tangkap Indonesia, produksi kerang-kerangan di Provinsi Riau pada tahun 2010 mencapai

11.325 ton, dimana jenis kerang darah merupakan komoditas utama dengan jumlah produksi 11.014 ton (DJPT, 2011).

Pemanfaatan sumber daya perairan seperti limbah kulit kerang di Indonesia belum optimal, padahal limbah kulit kerang merupakan sumber kalsium yang besar sekitar 98% (Muntamah, 2011). Salah satu alternatif pemanfaatan limbah kulit kerang adalah sebagai sumber kalsium pada pembuatan senyawa hidroksiapatit (HAp). Hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) merupakan mineral utama penyusun jaringan keras manusia seperti tulang dan gigi. Sumber kalsium pada sintesis HAp dapat diperoleh dari bahan kimia seperti $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , dan lain-lain. Sedangkan sumber kalsium dari bahan alam dapat menggunakan

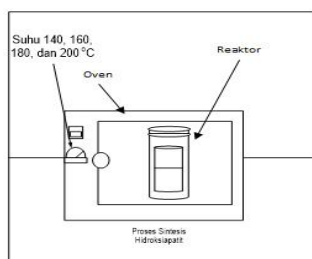
kulit telur (Dahlan dkk, 2009; Gergely dkk, 2010), kulit kerang (Azis dkk, 2015; Muntamah, 2011), pasir coral (Hien dkk, 2010; Hui dkk, 2010) dan lain-lain.

Metode sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan beberapa cara seperti metode presipitasi, sol gel, *mechanochemical*, dan hidrotermal. Pembuatan hidroksiapatit pada penelitian ini dilakukan menggunakan metode hidrotermal. Sintesis hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembentukan material (kristal) didalam air panas pada tekanan tinggi, dimana temperatur reaksi dapat dinaikkan diatas titik didih air dan pencapaian tekanan dari saturasi uap air (Manafi, 2009). Kelebihan dari metode ini adalah prosesnya sederhana, murah, dan memberikan perolehan yang tinggi (>90%) (Bingol dkk, 2012; Hui dkk, 2010; Hien dkk, 2010). Selain itu sintesis senyawa hidroksiapatit dengan metode hidrotermal menghasilkan partikel dengan kristalinitas tinggi, kemurnian tinggi dan distribusi partikel yang homogen (Agustinus, 2009).

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan bahan yang digunakan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah erlenmeyer 2 liter, corong, kertas saring, gelas piala, cawan penguap, vessel hidrotermal, *furnace*, lumpang, timbangan analitik, *hot plate*, pH universal. Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku berupa kulit kerang darah sebagai sumber Ca yang didapatkan dari rumah makan *seafood* di Pekanbaru, HNO_3 2M, NH_4OH 33%, gas CO_2 , aquades dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99%.

2.2 Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran kulit kerang darah yang telah halus 0,125-0,149 mm, pH reaksi 11, dan waktu reaksi 16 jam. Variabel berubah pada penelitian ini adalah rasio Ca/P yang digunakan 1,61; 1,67; 1,73, dan suhu reaksi 140, 180, dan 200°C.

2.3 Prosedur Penelitian

Kulit kerang darah dibersihkan terlebih dahulu kemudian dikeringkan untuk menghilangkan kadar air. Kulit kerang yang telah kering selanjutnya dihaluskan menggunakan lumpang, lalu diayak menggunakan ayakan 100-120 *mesh* untuk mendapatkan ukuran partikel kulit kerang darah rata-rata 0,125-0,149 mm.

Kulit kerang darah telah dihaluskan selanjutnya dikalsinasi didalam *furnace* dengan suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO hasil kalsinasi, dirubah menjadi PCC menggunakan metode karbonasi. Proses karbonasi diawali dengan melarutkan CaO dengan larutan HNO_3 2M dengan rasio 17 gram CaO/ 300 ml HNO_3 2M dan diaduk menggunakan *stirer* selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat pada proses penyaringan dipanaskan pada suhu 60°C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH_4OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan menambahkan gas CO_2 secara perlahan hingga pH filtrat menjadi 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang selanjutnya disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades

sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan.

Tahap sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan mencampurkan PPC dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan variasi rasio Ca/P 1,61; 1,67; dan 1,73 dengan pH 11 menggunakan NH_4OH 33%. Proses pencampuran ini dilakukan dalam vessel hidrotermal dengan variasi suhu 140, 160, 180, dan 200°C dengan waktu reaksi 16 jam pada oven.

Tahap pemurnian dilakukan untuk memisahkan hidroksiapatit dari sisa reaktan dengan air sehingga hasil yang didapat lebih murni dan dapat dikarakterisasi lebih lanjut. Proses pemurnian ini dilakukan dengan menyaring campuran hidroksiapatit dari sisa reaktan dengan kertas saring. Endapan yang didapat dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C dan ditimbang hingga beratnya konstan.

2.4 Penafsiran Data

Data yang diperoleh pada analisa sampel baik menggunakan FTIR, XRD, dan SEM-EDX akan dibandingkan dengan hidroksiapatit standar. Penentuan kondisi terbaik sintesis hidroksiapatit akan dilihat berdasarkan karakteristik hasil yang sesuai dengan karakteristik hidroksiapatit standar melalui FTIR, XRD, dan SEM-EDX.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

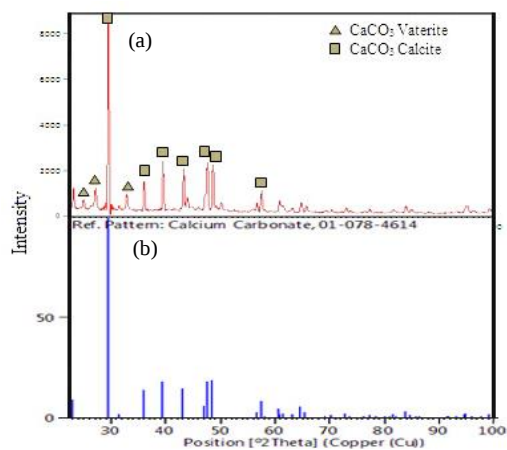
3.1 Karakteristik kulit kerang dan PCC dari kulit kerang darah

Pada penelitian ini hidroksiapatit dibuat dari bahan baku kulit kerang darah melalui jalur pembentukan PCC, dimana PCC kulit kerang darah sebagai sumber kalsium dalam sintesis hidroksiapatit. Tabel 3.1 merupakan hasil karakterisasi menggunakan AAS pada kulit kerang darah dan PCC kulit kerang darah.

Tabel 3.1 Karakteristik Menggunakan AAS pada Kulit Kerang Darah dan PCC.

Jenis Sampel	Parameter Uji	Nilai (%)
Kulit Kerang Darah	Total Ca	30,6
	Total CaO	42,9
	Total CaCO_3	76,6
PCC	Total CaO	53,5
	Total CaCO_3	95,5

Hasil karakterisasi menggunakan AAS, total CaCO_3 yang diperoleh pada kulit kerang darah 76,6% dan total CaCO_3 pada PCC 95,5%. Hal ini membuktikan bahwa bahan PCC memiliki kadar CaCO_3 yang lebih tinggi dibandingkan kulit kerang darah. Dari analisis sinar-X, diperoleh senyawa hasil sintesis PCC dengan struktur *calcite* seperti pada Gambar 3.1.

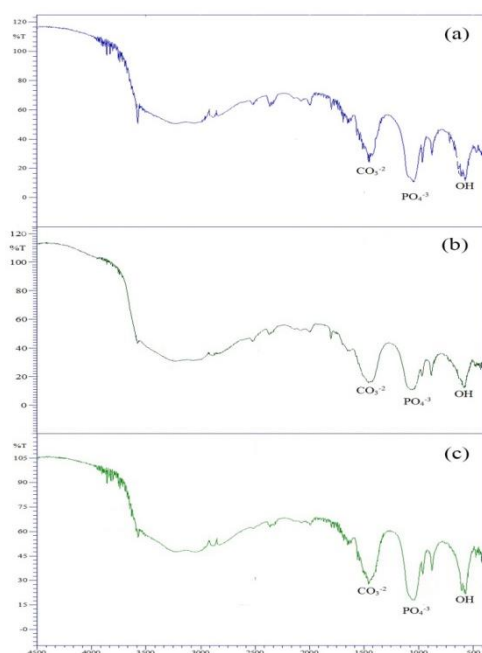


Gambar 3.1 Pola difraksi sinar-X (a)PCC kulit kerang darah (b) CaCO_3 (*Calcite*) standar.

Dari perbandingan kedua pola difraksi sinar-X dapat dilihat puncak karakteristik *calcite* pada PCC kulit kerang darah dengan intensitas yang tinggi pada sudut 2θ : 29,37; 39,42; 47,54; dan 48,47 sangat cocok dengan pola difraksi CaCO_3 standar.

3.2 Karakteristik Hidroksiapatit (HAp) menggunakan FTIR

Pada analisis FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel berupa PO_4^{3-} , OH^- , dan CO_3^{2-} dalam range 4000 sampai 500 cm^{-1} . Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk HAp komersial yaitu gugus fosfat (PO_4^{3-}) pada bilangan gelombang 964 cm^{-1} dan $1156\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, gugus hidroksil (OH^-) pada bilangan gelombang 635 cm^{-1} dan $3800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, gugus karbonat (CO_3^{2-}) pada bilangan gelombang 1386 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1997 cm^{-1} , dan 2359 cm^{-1} , dan gugus hidrogen fosfat (HPO_4^{2-}) pada bilangan gelombang 875 cm^{-1} (Cimdina & Natalija, 2012).



Gambar 3.2 Spektrum FTIR HAp hasil sintesis, suhu reaksi 140°C dengan variasi rasio Ca/P (a)1,61 (b)1,67 dan (c)1,73.

Spektrum FTIR HAp yang disintesis pada penelitian ini dilihat pada Gambar 3.2 (dengan variasi suhu reaksi $140\text{--}200^\circ\text{C}$ dan variasi rasio Ca/P 1,61-1,73). Kehadiran PO_4^{3-} dan OH^- yang merupakan gugus fungsional dari HAp mengindikasikan adanya kandungan

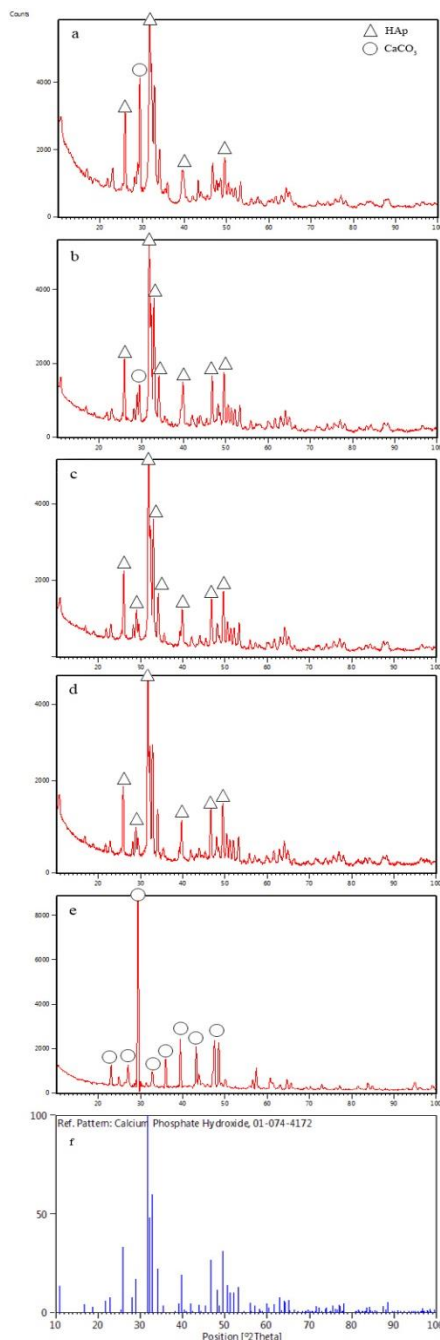
HAp pada senyawa hasil sintesis (Sadat-Shojai, 2009).

Gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang muncul dengan puncak yang lebih tajam, yang dapat mengindikasikan intensitas absorpsi yang lebih tinggi. Semakin tinggi intensitas absorpsi, semakin banyak kandungan PO_4^{3-} dan OH^- (Walendra, 2012). Stanciu dkk, (2007) menyatakan, semakin tajam puncak gugus PO_4^{3-} mengindikasikan pertumbuhan kristalinitas yang semakin baik, yang artinya HAp yang didapat semakin baik. Hasil analisis FTIR pada Gambar 3.2 menunjukkan bahwa pada suhu reaksi 140°C dengan rasio Ca/P 1,61 dalam sintesis HAp memiliki puncak PO_4 dan OH^- yang lebih tajam dibandingkan pada suhu reaksi 140°C dengan rasio Ca/P 1,67 dan 1,73.

3.3 Karakteristik HAp dengan menggunakan XRD

Karakteristik FTIR menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang menyatakan telah terbentuk senyawa apatit dan kondisi terbaik pada suhu reaksi 140°C , 160°C , 180°C dan 200°C yang diperoleh pada rasio Ca/P 1,61 dengan puncak gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang dihasilkan lebih tajam.

Difraktogram sampel hidroksiapatit (Gambar 3.3) menunjukkan puncak hidroksiapatit memiliki pola yang mirip dengan pola karakteristik hasil analisis XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



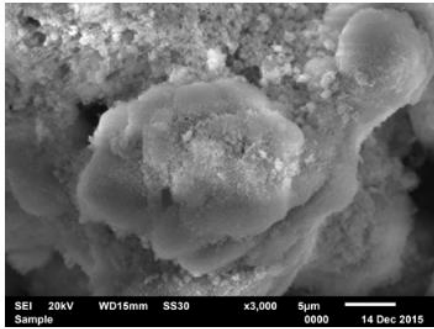
Gambar 3.3 Difraktogram HAP hasil sintesis rasio Ca/P 1,61 dengan suhu reaksi (a)120, (b)140, (c)160, (d)200°C, (e)PCC, dan (f)HAP standar (JCPDS).

Difraktogram hidroksiapatit pada suhu 140°C dan rasio Ca/P 1,61 (Gambar 3.3a), menghasilkan puncak pada sudut 2θ : 25,94°; 29,45°; 32,23°; dan 32,86° dengan intensitas tertinggi

terdapat pada sudut 2θ : 31,72° dan kristanilitas sebesar 73%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit dan masih terdapat puncak berupa kalsium karbonat. Difraktogram hidroksiapatit pada suhu 160°C dan rasio Ca/P 1,61 (Gambar 3.3b), menghasilkan puncak pada sudut 2θ : 25,99°; 31,79°; 32,29°; 32,95°; dan 49,51° puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,79° dengan kristanilitas sebesar 76%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit dan masih terdapat puncak berupa kalsium karbonat. Difraktogram hidroksiapatit pada suhu 180°C dan rasio Ca/P 1,61 (Gambar 3.3c), menghasilkan puncak pada sudut 2θ : 25,99°; 31,83°; 32,33°; 33,02°; dan 49,62° dengan puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,83° dan kristanilitas sebesar 79%. Fasa tertinggi yang muncul hanya hidroksiapatit. Difraktogram hidroksiapatit pada suhu 200°C dan rasio Ca/P 1,61 (Gambar 3.3d), menghasilkan puncak pada sudut 2θ : 25,84°; 31,68°; 32,22°; 32,85°; dan 49,46° dengan puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,68° dan kristanilitas sebesar 77%. Fasa tertinggi yang muncul hanya berupa hidroksiapatit. Berdasarkan puncak-puncak yang muncul dari XRD dapat disimpulkan bahwa kondisi terbaik pada suhu reaksi 180°C dengan rasio Ca/P 1,61 diperoleh hidroksiapatit yang murni dan memiliki kristanilitas tertinggi.

3.4 Karakteristik HAP dengan menggunakan SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada rasio Ca/P 1,61 dengan suhu reaksi 180°C dilakukan analisis menggunakan SEM yang ditampilkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Foto SEM sampel HAp hasil sintesis pada rasio Ca/P 1,61 dengan suhu reaksi 180°C pembesaran 3000 X.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa morfologi berupa *agglomerat* atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang penelitian Hui dkk, [2010], dimana partikel yang diamati mengalami *agglomerat*. Juga dipertegas oleh Suryadi [2011], bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk *agglomerat* dengan rata-rata ukuran kristalnya berada pada rentang 15-50 nm.

Kandungan unsur dalam hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dapat dianalisis dari data EDX. Hidroksiapatit yang disintesis pada suhu 180°C dan rasio Ca/P 1,61. Hasil analisis berupa komposisi unsur (kandungan Ca dan P). Rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang dibuat dari limbah kulit kerang darah melalui jalur PCC adalah 1,77.

4. KESIMPULAN DAN SARAH

4.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Dari analisis FTIR pada setiap sampel terdapat gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel. Terbentuknya puncak-puncak utama HAp pada data XRD yang sesuai dengan data JCPDS standar telah memperkuat kebenaran terbentuknya HAp.

2. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit kerang darah melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan rasio Ca/P 1,61 dibandingkan dengan rasio Ca/P 1,67 dan 1,73
3. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit kerang darah melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan suhu reaksi 180°C dibandingkan dengan suhu reaksi 140, 160, dan 200°C
4. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit kerang darah melalui jalur PCC diperoleh struktur kristal berbentuk heksagonal dengan ukuran kristal 26,23 nm

4.2 Saran

Sintesis Hidroksiapatit melalui pembentukan PCC dari limbah kulit kerang darah (*Anadara Granosa*) dengan proses hidrotermal, memberikan hasil yang cukup bagus. Sumber kalsium untuk sintesis HAp sangat beragam dan melimpah di sekitar kita. Dari hasil penelitian yang diperoleh, peneliti menyarankan untuk menggunakan sumber kalsium lain seperti kulit telur atau terumbu karang. Proses lain untuk sintesis HAp melalui pembentukan PCC juga dapat menjadi pilihan bagi peneliti selanjutnya seperti proses sol gel atau precipitasi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Agustinus, E. 2009. Sintesis Hidrotermal Atapulgit Berbasis Batuan Gelas Vulkanik (Perlit) Perbedaan Perlakuan Statis dan Dinamis Pengaruhnya Terhadap Kuantitas dan Kualitas Kristal. Puslit Geoteknologi Komplek LIPI: Bandung.
- Azis, Y., N. Jamarun., S. Arief dan H. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by

- Hydrothermal Method. *Journal of Chemistry*, 31(2).
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal Biomedical Sciences* 4(1). 50-59.
- Cimdina, L.B and N. Borodajenko, 2011, "Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology*, Edited by Theophile Theophanides, 123-148.
- Dahlan, K., F. Prasetyanti, dan Y. W. Sari. 2009. Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Telur Menggunakan Dry Metode. *Journal Biofisika* 5(2):71-78.
- Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap (DJPT). 2011. *Statistika Perikanan Tangkap Indonesia 2010*. Kementrian Perikanan Dan Kelautan Indonesia. Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. Jakarta.
- Gergely, G., F. We'ber, I. Luka'cs, A. L. To'th, Z. E. Horva'th, J. Miha'ly, dan C. Bala'zsi. 2010. Preparation And Characterization of Hydroxyapatite From Eggshell. *Journal of Ceramics International*. Vol 36. 803-806.
- Hien, V. D., D. Q. Huong, dan P. T. N. Bich. 2010. Study of the Formation of Porous Hydroxyapatite Ceramics from Corals via Hydrothermal Process. *Journal of Chemistry*. Vol. 48 (5). P. 591 - 596.
- Hui, P., S. L. Meena, G. Singh , R. D. Agarawal, dan S. Prakash. 2010. Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals and Materials Characterization & Engineering*. Vol. 9. No. 8, pp.683-692.
- Manafi, A. M., dan Joughehdoust, S. 2009. Synthesis of Hydroxyapatite Nanostructure by Hydrothermal Condition for Biomedical Application. *Iranian Journal of Pharmaceutechal Science*. 5(2):89-94.
- Muntamah. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa,sp). Tesis. IPB. Bogor.
- Sadat-Shojai, M., M. Atai, dan A. Nodehi. 2011. Design of Experiments (DOE) for the Optimization of Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles. *Journal Braz. Chem. Soc*. Vol. 22. 571-582.
- Suryadi, 2011. Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah. Tesis Magister. Fakultas Teknik. Universitas Indonesia. Depok.
- Walendra, Y. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Berpori dari Cangkang Kerang darah dengan Porogen lilin Lebah. Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Bogor.