

SINTESIS HIDROKSIAPATIT DARI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) TERUMBU KARANG MELALUI PROSES PRESIPITASI DENGAN VARIASI RASIO CA/P DAN PH REAKSI

Getra Anugrah ¹⁾, Yelmida Azis ²⁾, Komalasari ²⁾

¹⁾Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, ²⁾Dosen Teknik Kimia
Laboratorium Material dan Korosi
Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5 Simpang Baru, Panam,
Pekanbaru 28293
Email: getrasmile123@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite is a crystalline molecule composed of phosphorus and calcium with the molecular formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Synthetic hydroxyapatite is known as one of the important implant materials because it has bioactive, biocompatible and osteoconductive properties that chemically resemble bone and tooth mineral components, so it can be used as a substitute for human hard tissue. In this study hydroxyapatite was synthesized from PCC coral reefs using precipitation method with variations in pH (9; 10 and 11) and the mole ratio of Ca/P (1.57; 1.67 and 1.77). The obtained hydroxyapatite was analyzed by using XRD and SEM-EDX analysis. The obtained hydroxyapatite obtained was analyzed by XRD analysis with the best crystallinity closest to the standard hydroxyapatite and the smallest crystal sized was 10.76507 nm at pH 9 with Ca/P ratio of 1.67. Based on the SEM-EDX analysis, the best results was produce at pH 9 and the mole ratio of Ca/P 1.67 with agglomerate shaped particles, 2.549% particle distribution and final Ca/P mole ratio 1.61.

Key word: Ca/P ratio, hydroxyapatite, pH, precipitation

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan Negara kepulauan terbesar dengan jumlah pulau mencapai 17.508 pulau dengan luas lautannya sekitar 3,1 juta km^2 . Luas laut Indonesia hampir mencapai dua pertiga luas wilayah Indonesia. Lautan yang luas tersebut menjadikan Indonesia mempunyai kekayaan dan keanekaragaman hayati terbesar didunia, salah satunya adalah ekosistem terumbu karang. Terumbu karang merupakan salah satu kekayaan laut Indonesia. Berdasarkan kebijakan satu peta (*one map only*) yang diamanatkan dalam UU No. 4 tahun 2011, dirilis bahwa luas terumbu karang di Indonesia berdasar

analisis dari citra satelit adalah sekitar 2,5 juta hektar. Sebanyak 569 jenis terumbu karang atau sekitar 67 % dari 845 total spesies terumbu karang dunia (Giyanto dkk, 2017).

Terumbu karang memiliki banyak manfaat seperti penunjang kehidupan berbagai jenis makhluk hidup yang ada disekitarnya, pelindung pantai dan pesisir, mengurangi pemanasan global dan sebagai objek wisata. Namun, banyak terumbu karang di Indonesia yang mengalami kerusakan. Menurut data dari Program Rehabilitasi dan Pengelolaan Terumbu Karang di Indonesia atau *Coral Reef*

Rehabilitation Management Program, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (COREMAP LIPI), sebanyak 35,15 % terumbu karang yang ada di Indonesia mengalami kerusakan. Sampai saat ini pemanfaatan terumbu karang yang rusak belum optimal. Oleh karena itu, dibutuhkan upaya pemanfaatan terumbu karang yang rusak agar dapat bernilai ekonomis. Terumbu karang memiliki kandungan kalsium karbonat yang tinggi yaitu sebanyak 94,5 %, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam sintesis hidroksiapatit (Azis dkk, 2015).

Hidroksiapatit (HAp) adalah molekul kristalin yang tersusun dari fosfor dan kalsium dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Hidroksiapatit merupakan biokeramik yang sering digunakan dalam aplikasi medis sebagai alternatif pengganti jaringan tulang karena senyawa ini memiliki komposisi dan kristalinitas yang mirip dengan tulang manusia. Hidroksiapatit juga telah banyak diaplikasikan sebagai katalis dan adsorben karena struktur penyusunnya yang berpori, inert, awet dan dapat berfungsi sebagai penukar kation (Azis dkk, 2015).

Hidroksiapatit sintetik dikenal sebagai salah satu bahan implant yang penting karena memiliki sifat bioaktif, biokompatibel dan osteokonduktif yang secara kimiawi menyerupai komponen mineral tulang dan gigi, sehingga dapat digunakan sebagai pengganti jaringan keras manusia (Kumar, 2008).

2. Metode Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku terumbu karang sebagai sumber kalsium, HNO_3 0,5 M dan 2 M, NH_4OH 33 %, CO_2 , Aquades dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99 %.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, kertas saring, cawan penguap, *furnace*, oven, *stirrer*, ayakan 100-120 mesh, lumpang,

timbangan analitik, *hot plate*, buret, klem, statif. Karakterisasi HAp hasil sintesis menggunakan peralatan XRD dan SEM-EDX.

Variabel penelitian terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran terumbu karang yang telah dihaluskan menggunakan ayakan 100-120 *mesh*, konsentrasi HNO_3 0,5 M, laju pengadukan 300 rpm, suhu reaksi dan suhu sintering. Sedangkan variabel berubah adalah rasio Ca/P dengan variasi (1,57 ; 1,67 dan 1,77) dan pH reaksi (9;10 dan 11).

Tahap Persiapan Bahan Baku

Terumbu karang pada penelitian ini di dapat dari pantai Padang, Sumatera Barat. Jenis terumbu karang yang dijadikan sebagai bahan baku adalah terumbu karang yang sudah rusak dan biasanya ditemukan di tepi pantai. Kemudian terumbu karang tersebut dikumpulkan dan dibersihkan terlebih dahulu, selanjutnya dilakukan pengeringan untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Terumbu karang yang telah kering selanjutnya dihaluskan menggunakan lumpang dan diayak menggunakan ayakan 100-120 *mesh* untuk mendapatkan ukuran partikel terumbu karang rata-rata 100-120 *mesh* (0,125 - 0,150 mm) dan kemudian dianalisa menggunakan analisa XRF untuk melihat besarnya kandungan CaO pada bahan baku.

Tahap Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC)

Terumbu karang yang sudah dihaluskan hingga berukuran 100-120 *mesh* selanjutnya dikalsinasi didalam *furnace* dengan suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO yang didapatkan kemudian dilarutkan dengan HNO_3 2M dengan rasio 17 gram CaO/ 300 ml HNO_3 2M dan diaduk menggunakan *stirrer* dengan kecepatan 300 rpm selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat pada proses

penyaringan dipanaskan sampai suhu 60 °C dan ditambahkan NH₄OH sampai pH 12, lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan dialirkan gas CO₂ 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

Tahap sintesis hidroksiapatit diawali dengan menyiapkan PCC sebagai sumber kalsium dan (NH₄)₂HPO₄ sebagai sumber fosfat dengan variasi rasio mol Ca dan P reaktan yaitu 1,57 ; 1,67 dan 1,77. Sebanyak 5 gram serbuk PCC yang disintesis dari terumbu karang dilarutkan dalam HNO₃ dengan konsentrasi 0,5 M dalam gelas piala sebagai larutan A. Beberapa gram (NH₄)₂HPO₄ dilarutkan dalam 360 ml aquadest sebagai larutan B. Proses presipitasi dilakukan dengan cara mengalirkan larutan B yang ditempatkan dalam buret ke larutan A dengan laju alir 6 ml/menit selama 1 jam. Proses presipitasi dijaga pada variasi pH 9; 10 dan 11 menggunakan NH₄OH 33%. Campuran PCC dan (NH₄)₂HPO₄ (sesuai variasi pada lampiran A) kemudian diaduk agar terjadi tumbukan antar kedua partikel sehingga reaksi dapat berjalan maksimal menggunakan *magnetic stirer* dengan kecepatan 300 rpm selama 24 jam dengan suhu reaksi yaitu pada suhu ruang dan dilanjutkan dengan proses *aging* selama 24 jam. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci dengan aquadest sampai pH 7 kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Hidroksiapatit yang telah kering, disintering dengan pada suhu, 500°C selama 1 jam kemudian didinginkan dalam

desikator dan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM-EDX.

Karakterisasi Hidroksiapatit Hasil Sintesis

1. X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) berfungsi untuk mengidentifikasi struktur, ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalisasi suatu material melalui puncak-puncak intensitas yang muncul. Analisa XRD dilakukan di Laboratorium FMIPA-Fisika Universitas Negeri Padang dengan model dan tipe alat PANalytical X Pert Pro PW 3060/10.

2. Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX)

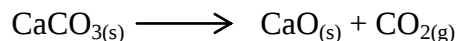
SEM berfungsi untuk mengetahui morfologi sampel. Morfologi merupakan bentuk atau keadaan permukaan suatu material. Hasil SEM dapat menunjukkan ukuran dan bentuk pori pada sampel. Analisa SEM dilakukan di UPT Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro dengan model dan tipe alat JSM-6501 series.

3. Hasil dan Pembahasan

Perlakuan Sampel Terumbu Karang

Tahap awal perlakuan terumbu karang yaitu proses kalsinasi. Sebanyak 20 gram serbuk terumbu karang yang dikalsinasi, diperoleh serbuk CaO sebanyak 14,85 gram.

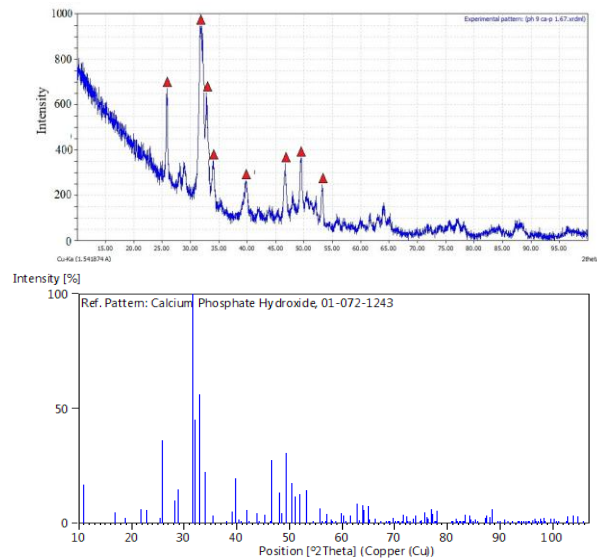
Reaksi kalsinasi terumbu karang adalah sebagai berikut :



Dari analisis XRF, yang dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Sebelas Maret, (2015) kandungan senyawa dalam terumbu karang diketahui kadar CaO terumbu karang yaitu 78,81 %. CaO hasil kalsinasi selanjutnya dikonversi menjadi PCC menggunakan metode karbonasi.

Karakterisasi HAp Menggunakan XRD

Analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) berfungsi untuk mengidentifikasi struktur, ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalisasi suatu material melalui puncak-puncak intensitas yang muncul. Pola difraksi sinar X senyawa hidroksiapatit hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 3.1. Pola difraksi sinar X pada Gambar 3.1 menunjukkan serapan pada sudut 2θ yang mirip dengan pola spektrum XRD hidroksiapatit standar dari data ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) 01-072-1243 dan analisis dari data *peak list* hasil sintesis standar.



Gambar 4.1 Difraktogram HAp hasil sintesis pada pH 9 dan rasio molar Ca/P 1,67 dan HAp Standar dari ICDD 01-072-1243

Bila difraktogram hidroksiapatit yang disintesis dibandingkan dengan difraktogram dari data ICDD 01-072-1243, puncak-puncaknya sangat mirip dan tidak terdapat puncak lain.. Hal ini membuktikan bahwa HAp yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi dan memenuhi standar.

Dari data analisis XRD, sampel HAp yang dianalisis memiliki struktur kristal heksagonal. Untuk menentukan ukuran diameter kristal hidroksiapatit hasil sintesis digunakan perhitungan ukuran diameter

kristal menggunakan persamaan *Scherer* , berikut ini persamaannya :

$$D = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

Tabel 3.1 Ukuran Diameter Kristal

Variabel		Ukuran Diameter Kristal (nm)
Rasio reaktan n Ca/P	pH	
1,57	9	53,1169
	10	23,0630
	11	22,7692
1,67	9	10,7650
	10	31,8748
	11	10,0895
1,77	9	18,9894
	10	16,9952
	11	16,1424

Hasil analisis pada tabel 4.1 dapat bahwa ukuran kristal paling kecil diperoleh pada Ca/P 1,67 dengan pH 9 dan 11 yang selanjutnya akan dikarakterisasi menggunakan analisa SEM-EDX. Pada rasio Ca/P 1,57 dan 1,77 didapatkan hasil bahwa diameter kristal semakin kecil seiring peningkatan pH reaksi. Hal ini membuktikan bahwa kristalinitas dan ukuran kristal dapat dipengaruhi oleh pH reaksi. Meningkatkan pH reaksi akan memperkecil ukuran kristal serta meningkatkan kristalinitas (Kehoe, 2008). Namun pada rasio Ca/P 1,67 dimana kenaikan pH tidak dapat ditentukan pengaruhnya terhadap ukuran partikel

seperti yang terdapat pada pH 10, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Sriprapha, dkk (2011) dimana ukuran partikel hidroksiapatit yang didapatkan pada suhu 30 °C dan pH bervariasi yaitu 8; 9; 10 dan 11 memiliki ukuran partikel berturut-turut yaitu 10; 200; 250 dan 30 nm dimana pada pH 10 memiliki ukuran partikel yang paling besar dibandingkan dengan variasi pH reaksi lainnya.

Karakterisasi HAp Menggunakan SEM-EDX

Senyawa HAp hasil sintesis pada pH 9 dan 11 dengan rasio Ca/ P 1,67 selanjutnya dianalisis menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi HAp dan unsur kandungannya. Hasil analisis SEM terhadap HAp hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.4 dan Gambar 4.5. Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa morfologi HAp hasil sintesis berupa aglomerat atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang pernah diteliti oleh Hui dkk (2010), dimana partikel yang diamati berbentuk aglomerat. Hal ini juga dipertegas oleh Suryadi (2011), bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk aglomerat dengan rata-rata ukuran partikelnya berada pada rentang 15-50 nm.

Dari kedua senyawa HAp hasil sintesis, berdasarkan data SEM didapatkan luas area distribusi hidroksiapatit dalam sampel pH 9 dan 11. Luas area distribusi hidroksiapatit berturut-turut adalah 2,549 % dan 0,599 %. Dari luas area distribusi tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi pH reaksi, maka luas area distribusi partikel semakin kecil. Sehingga semakin tinggi pH reaksi maka distribusi hidroksiapatit dalam sampel semakin kecil.

Dari data SEM dapat dihitung ukuran butir hidroksiapatit yang disintesis dan didapatkan diameter butir hidroksiapatit pada perlakuan rasio Ca/P 1,67 untuk pH 9 dan 11 berturut-turut berkisar antara 0,2-13 µm dan 0,2-12 µm.

Berdasarkan data EDX dan XRD didapatkan hasil yang terbaik pada senyawa dengan rasio mol Ca/P 1,67 dan pH 9. Kandungan HAp yang didapatkan murni tanpa ada fase kristal lain tetapi rasio mol Ca/P yang didapatkan yaitu 1,617. Rasio molar Ca/P yang diperoleh sedikit lebih rendah dari rasio stoikiometrik hidroksiapatit murni yaitu 1,67.

Perbandingan Karakterisasi HAp Hasil Sintesis

Sintesis hidroksiapatit yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan metode presipitasi dari bahan PCC terumbu karang dengan variasi rasio Ca/ P reaktan (1,57 ; 1,67 dan 1,77) dan pH reaksi (9 ; 10 dan 11). Hasil yang diperoleh yaitu ukuran partikel hidroksiapatit dengan rentang 10 sampai 53 nm, dan rasio Ca/ P akhir hidroksiapatit yaitu 1,617 serta tidak terdapat puncak-puncak senyawa lain pada hasil analisa XRD. Apabila dibandingkan dengan penelitian Sriprapha, dkk (2011) yang mensintesis hidroksiapatit dari bahan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sebagai sumber kalsium dan menggunakan metode presipitasi dan variasi pH reaksi 8 sampai 12. Hasil yang diperoleh yaitu ukuran partikel hidroksiapatit dengan rentang ukuran 30 sampai 250 nm. Maka didapatkan ukuran kristal yang didapatkan lebih kecil dan kemurnian yang lebih tinggi dari pada penelitian yang dilakukan oleh sriprapha, dkk (2011).

4. Kesimpulan

Hidroksiapatit telah berhasil disintesis dari Precipitated Calcium Carbonate terumbu karang dengan menggunakan metode presipitasi.

Pada rasio Ca/P 1,57 dan 1,77 didapatkan hasil bahwa diameter kristal semakin kecil seiring peningkatan pH reaksi, Namun pada rasio Ca/ P 1,67 dimana kenaikan pH tidak dapat ditentukan pengaruh terhadap ukuran partikel seperti yang terdapat pada pH 10.

Pada analisa SEM didapatkan bahwa semakin tinggi pH reaksi maka area distribusi partikel semakin kecil. Struktur hidroksiapatit terbaik diperoleh pada kondisi pH 9 dengan rasio Ca/P 1,67 memiliki ukuran kristal 10.76507 nm dan area distribusi partikel 2,549 % dengan rasio mol Ca/P akhir yang didapatkan yaitu 1,617.

Daftar Pustaka

- Azis, Y., N. Jamarun, S. Arief dan H. Nur, 2015, Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method, *Oriental Journal of Chemistry*, Vol. 31, No. (2):pg. 1099-1105
- Giyanto, Abrar, Hadi, Budiyanto, Hafizt, Abdullah, Iswari. 2017. *Status Terumbu Karang Indonesia*. Puslit Oseanografi-LIPI. Jakarta
- 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*. 48(5): 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 and Engineering*. 9(8): 683-692.
- Kehoe, S. 2008. Optimization of Hydroxyapatite (HAp) for Orthopaedic Application via the Chemical Precipitation Technique. *Thesis*. School of Mechanical and Manufacturing Engineering. Dublin
- Kumar, G. S. 2008. Synthesis and Characterization of Bioactive Hydroxyapatite–Calcite Nanocomposite for Biomedical Applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 349:56–62.
- Mehta, M.S. dan R. Pal Singh. 2014. Effect of Aging Time and Sintering Temperatures on Structural, Morphological and Thermal Properties of Coraline Hydroxyapatite. *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology* 4.
- Rujitanapanich, S., P. Koompapun dan P. Wanjanoi. 2014. Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. *Energy Procedia*. 56:112–117
- Santos, M. H., M. D. Oliveira, L. P. D. F. Souza, H. S. Mansur, dan W. L. Vasconcelos. 2004. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process. *Materials Research*. 7(4): 625-630.
- Sriprapha, P., S., E. Sukum, I. Uraiwan, T. Tawee, R. Gobwute dan P. Kamonpan. 2011. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles with various shape. *Journal of Microscopy Society of Thailand* 4(2):120-122.
- Suryadi, 2011. Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah. *Tesis*. Fakultas Teknik. Universitas Indonesia. Depok.
- Putri, P. 2015. Pengaruh Rasio Ca/P dan pH Pada Sintesa Hidroksiapatit Dari Kulit Kerang Darah Dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Riau