

Sintesis Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Terumbu Karang

Menggunakan Metode Hidrotermal dengan Variasi Temperatur Reaksi

Yunus Olivia Novanto^{1)*}, Yelmida Azis²⁾ dan Ahmad Fadli²⁾

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 : novantoyunus59@gmail.com

ABSTRACT

Coral reefs that have been damaged so far are not utilized and only pollute the coast. Even though coral reefs are composed of calcium carbonate compounds which can be used for the synthesis of hydroxyapatite, an important mineral found in human bones. The purpose of this study was to synthesize HAp from precipitated calcium carbonate (PCC) coral reef using the hydrothermal method, determine the effect of temperature on the characteristics of HAp and determine the best temperature for making HAp using the hydrothermal method. Coral PCC and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were reacted with an initial Ca/P ratio of 1,77 and the reaction temperature varied from 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C and 170°C for 14 hours. Then the crude HAp was washed using distilled water to pH 7 and dried at 110°C. The synthesized hydroxyapatite was then analyzed using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-ray (SEM-EDX). The results of the XRD analysis showed that the diffractogram peak of the synthesized HAp was similar to the standard with the best crystallinity of 82,28% at 140°C, while the smallest crystal size was 19,5 nm at 170°C. For the results of SEM-EDX analysis, the synthesized HAp has a uniform particle size with the final ratio of Ca/P at 140°C is 1,76 and at 170°C is 1,96. Based on those analysis, the hydroxyapatite synthesized from PCC coral using the hydrothermal method has the best characteristics at the reaction temperature of 140°C and has met the ISO 13779-2-2008 standard as a bone impant.

Keywords: coral, hydroxyapatite, hydrothermal, PCC, temperature.

1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara maritim dengan luas lautannya hampir mencapai dua pertiga luas wilayah Indonesia dan panjang garis pantai mencapai 99.000 Km, hal ini menjadikan Indonesia memiliki kekayaan laut yang berlimpah. Salah satu kekayaan laut yang dimiliki Indonesia adalah terumbu karang. Berdasarkan kebijakan satu peta (*one map policy*) 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. Ditemukan sebanyak 569 jenis terumbu karang di Indonesia atau sekitar 67 % dari 845 total spesies karang dunia (Giyanto dkk, 2017).

Sebagai sebuah ekosistem, secara langsung terumbu karang menjadi penunjang kehidupan berbagai jenis makhluk hidup yang ada di sekitarnya. Terumbu karang menyediakan tempat tinggal, tempat mencari makan, dan berkembang biak bagi berbagai biota laut. Namun, menurut data dari Program Rehabilitasi dan Pengelolaan Terumbu

Karang di Indonesia atau *Coral Reef Rehabilitation Management Program* Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (COREMAP LIPI), hanya 6,39 % terumbu karang yang ada di Indonesia berpredikat sangat baik. Sampai saat ini terumbu karang yang telah mati belum dimanfaatkan dan hanya mengotori pantai. Padahal terumbu karang tersusun atas senyawa kalsium karbonat (CaCO_3) yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC), karbonat apatit dan hidroksiapatit (HAp), suatu mineral penting yang ditemukan dalam tulang dan gigi.

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. Disamping itu, 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).

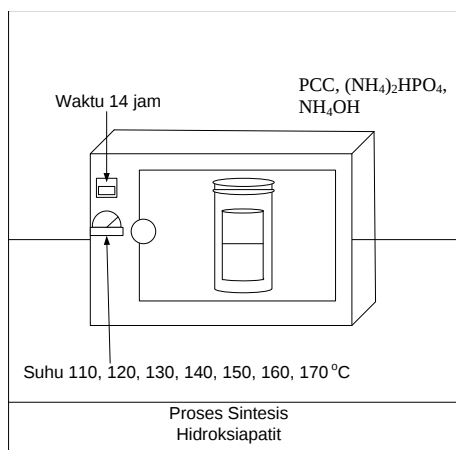
Azis dkk. (2014; 2015) mensintesis HAp dari biomaterial dengan proses hidrotermal melalui pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dari bahan baku kulit kerang. Dilaporkan, pembentukan HAp melalui jalur PCC membutuhkan waktu dan suhu reaksi yang lebih rendah (140°C selama 16 jam) tanpa melakukan kalsinasi terhadap produk dibanding melalui pembentukan CaO. PCC adalah senyawa kalsium karbonat akan tetapi memiliki struktur yang berbeda dengan kalsium karbonat lain. PCC merupakan produk olahan material yang mengandung CaCO_3 melalui serangkaian reaksi yang menghasilkan endapan CaCO_3 dengan kemurnian tinggi (Sitohang, 2016).

Beberapa metode yang telah digunakan dalam sintesis hidroksiapatit adalah metode hidrotermal (Hien dkk., 2010; Azis dkk., 2015; Sitohang, 2016), presipitasi (Santos dkk., 2004; Arissaputra, 2018), dan sol-gel (Agrawal dkk., 2011; Adrian, 2017; Alpina, 2017). Pada penelitian ini hidroksiapatit akan disintesis menggunakan metode hidrotermal melalui pembentukan PCC. Sintesis hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembentukan material (kristal) di dalam 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 hasil *yield* yang tinggi ($>90\%$) (Durucan dan Bingol, 2012). Proses hidrotermal juga memiliki kelebihan lain yaitu menghasilkan partikel dengan kristalinitas tinggi, kemurnian tinggi dan distribusi partikel yang homogen (Agustinus, 2009; Azis dkk., 2015).

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan bahan yang digunakan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah lumpang, gelas kimia, erlenmeyer, gelas ukur, pipet tetes, *magnetic stirrer*, pompa vakum, corong buchner, kertas saring, kertas indikator pH universal, *furnace*, oven, vessel hidrotermal, labu ukur, timbangan analitik, cawan penguap, ayakan mesh dan termometer. Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit dapat dilihat pada Gambar 2.1. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah terumbu karang yang telah rusak yang didapat dari Pantai Padang, HNO_3 65% (Merck), NH_4OH 33% (Merck), Aquades, CO_2 dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck).



Gambar 2.1 Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit

2.2 Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran terumbu karang yang telah dihaluskan kemudian diayak dengan ayakan 100-140 *mesh*, waktu reaksi 14 jam, rasio reaktan Ca/P 1,77 dan pH 11. Sedangkan variable berubah adalah suhu reaksi yaitu pada 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, dan 170°C.

2.3 Prosedur Penelitian

Terumbu karang dibersihkan terlebih dahulu dan dijemur satu hari untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Terumbu karang yang telah kering, dihaluskan dengan menggunakan lumpang dan diayak menggunakan ayakan 100-140 *mesh* untuk mendapatkan ukuran partikel terumbu karang rata-rata 100 *mesh* (0,125 - 0,150 mm). Selain itu HNO₃ 65% diencerkan menjadi 2M untuk digunakan dalam pembuatan PCC.

Terumbu karang yang telah halus kemudian dikalsinasi menggunakan furnace pada suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO yang didapat dilarutkan dengan HNO₃ 2 M dengan rasio 300 ml HNO₃/17 gram CaO dan diaduk menggunakan *stirrer* dengan kecepatan 350 rpm selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat pada proses penyaringan dipanaskan hingga mencapai suhu 60 °C dan

diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH₄OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan menambahkan 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 dilakukan dengan mencampurkan PCC dan larutan jenuh (NH₄)₂HPO₄ pada rasio Ca/P 1,77, pH diatur sampai 11 menggunakan NH₄OH 33%. Proses sintesis dilakukan di dalam *vessel* hidrotermal selama 14 jam dengan variasi suhu operasi 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, dan 170°C pada oven. Hidroksiapatit yang didapat kemudian dicuci dengan akuades dan dikeringkan pada suhu 110°C.

2.4 Penafsiran Data

Hidroksiapatit yang dihasilkan dianalisis dengan XRD dan SEM-EDX. Data yang didapat dari analisis XRD dibandingkan dengan standar dan digunakan untuk menghitung derajat kristalinitas dan diameter kristal. Sedangkan hasil analisis SEM-EDX digunakan untuk mengamati morfologi HAp yang didapat dan rasio akhir Ca/P. Penentuan kondisi operasi optimum berdasarkan karakteristik HAp terbaik yang didapatkan.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakterisasi Terumbu Karang dan PCC dari Terumbu Karang

Pada penelitian ini hidroksiapatit di buat dari bahan baku terumbu karang melalui jalur pembentukan PCC, dimana PCC terumbu karang dimanfaatkan sebagai sumber kalsium dalam pembuatan hidroksiapatit. Serbuk terumbu karang

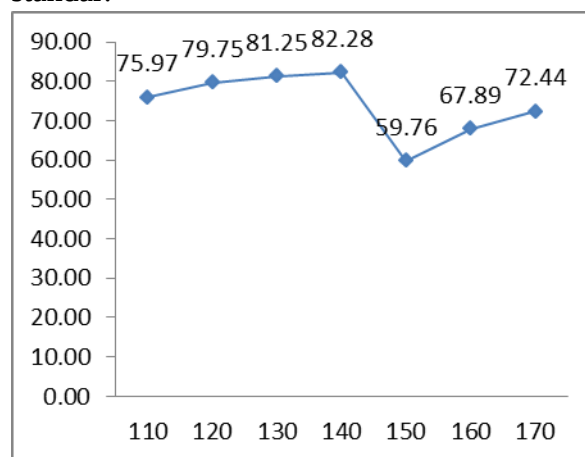
terlebih dahulu dianalisis menggunakan XRF sedangkan PCC dianalisis menggunakan XRD. Berdasarkan analisis XRF ditemukan kadar Ca dalam bentuk CaO sebesar 78,81%.

Untuk analisis XRD pada PCC, difraktogram yang dihasilkan menunjukkan PCC didominasi oleh CaCO_3 kalsit dan sedikit CaCO_3 vaterit. Munculnya serapan pada sudut 2θ : $29,34^\circ$; $39,36^\circ$; $48,44^\circ$; $47,42^\circ$; $43,12^\circ$ dengan intensitas tinggi menunjukkan PCC didominasi oleh CaCO_3 kalsit. Namun pada hasil difraktogram juga ditemukan puncak standar CaCO_3 vaterit dengan intensitas rendah pada posisi 2θ : $27,07^\circ$; $24,87^\circ$; $32,77^\circ$ dan $43,82^\circ$. Ukuran kristal PCC dihitung menggunakan persamaan Scherrer dan didapatkan ukuran kristal sebesar $0,1 \mu\text{m}$. Menurut Azis dkk. (2015), partikel PCC memiliki ukuran yang seragam dan berskala mikro.

3.2 Karakterisasi HAp Menggunakan XRD

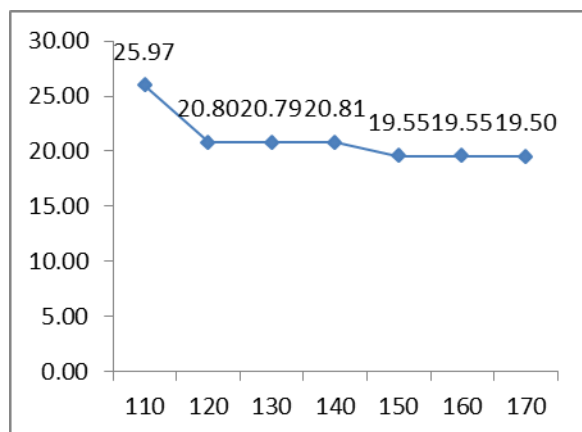
Pada analisis XRD Puncak-puncak yang terbentuk pada difraktogram HAp hasil sintesis dibandingkan dengan puncak-puncak pada difraktogram HAp standar dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dengan No. 01-072-1243. Berdasarkan puncak-puncak difraktogram, HAp telah terbentuk pada suhu 110°C dengan munculnya puncak difraktogram dengan intensitas utama pada posisi 2θ $25,82^\circ$; $31,59^\circ$; $32,15^\circ$; $32,79^\circ$; $33,92^\circ$; $24,98^\circ$; $46,52^\circ$; $49,25^\circ$. Namun masih terdapat puncak CaCO_3 kalsit pada difraktogram HAp hasil sintesis yaitu suhu 110°C pada posisi $29,4401^\circ$; 120°C pada posisi $29,4141^\circ$, dan 130°C pada posisi $29,4141^\circ$ dengan intensitas yang semakin rendah. Hal ini menunjukkan bahwa dengan menggunakan waktu reaksi yang sama, CaCO_3 akan semakin banyak terkonversi menjadi HAp ketika temperatur reaksi semakin meningkat. Jika posisi puncak difraktogram HAp hasil

sintesis dibandingkan dengan pola difraktogram HAp standar, diamati bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka posisi puncak difraktogram tersebut akan semakin mendekati posisi puncak difraktogram HAp standar.



Gambar 3.1 Grafik pengaruh temperatur terhadap derajat kristalinitas

Berdasarkan gambar 3.1 hidroksiapatit dengan kristalinitas paling tinggi yaitu hidroksiapatit dengan suhu reaksi 140°C yaitu 82,28%. Kristalinitas semakin meningkat ketika suhu reaksi dinaikkan, namun ketika telah mencapai suhu optimum kristalinitas menunjukkan penurunan. Sedangkan untuk diameter kristal, kenaikan temperatur reaksi hampir tidak mempengaruhi ukuran diameter kristal yang dihasilkan. Kristal hidroksiapatit yang dihasilkan dengan diameter kristal paling kecil adalah pada suhu reaksi 170°C dengan ukuran diameter kristal 19,5 nm. Pengaruh temperatur reaksi terhadap diameter kristal dapat diamati pada gambar 3.2 berikut:



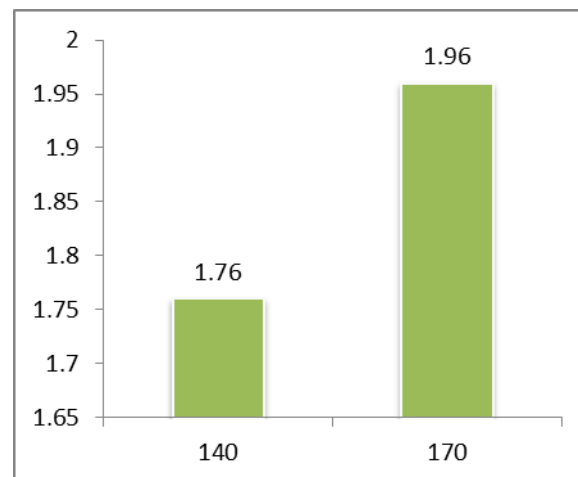
Gambar 3.2 Pengaruh temperatur reaksi terhadap diameter kristal

3.3 Karakteristik HAp dengan menggunakan SEM-EDX

Analisis morfologi menggunakan SEM dilakukan pada senyawa hidroksiapatit dengan suhu reaksi 140°C dan 170°C. Hasil analisis SEM pada hidroksiapatit hasil sintesis dengan suhu reaksi 140°C diamati memiliki bentuk dan ukuran yang cukup seragam. Bentuk partikel yang di dapat adalah aglomerasi atau penggumpalan. Hasil serupa juga didapat oleh Ichsan dkk. (2015) dimana partikel HAp yang diamati terlihat mengalami aglomerasi atau penggumpalan. Hasil itu didapat dengan mensintesis PCC cangkang kerang darah menjadi hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal dengan suhu reaksi 140°C selama 20 jam dan rasio awal Ca/P adalah 1,61.

Sedangkan morfologi HAp hasil sintesis pada suhu 170°C dapat dilihat bahwa partikel HAp membentuk gumpalan yang tersusun dari bagian yang berbentuk jarum. Bentuk HAp ini sesuai dengan HAp hasil sintesis yang dilakukan oleh Durucan dan Bingol (2012) dimana bentuk HAp yang didapat berbentuk seperti jarum. Pada penelitian tersebut kalsium sulfat hemihidrat direaksikan dengan diammonium hidrogen

fosfat menggunakan metode hidrotermal pada suhu 120°C selama 2-6 jam. Rasio akhir Ca/P yang didapat berdasarkan hasil analisis EDX dapat dilihat pada gambar 3.3:



Gambar 3.3 Grafik rasio akhir Ca/P yang didapat

Hidroksiapatit yang dianalisis menggunakan EDX adalah HAp hasil sintesis pada suhu 140°C dan 170°C karena memiliki kristalinitas paling tinggi dan ukuran kristal paling kecil. HAp hasil sintesis pada suhu 140°C memiliki rasio Ca/P akhir 1,76 sedangkan pada rasio Ca/P akhir pada suhu 170°C adalah 1,96. Kenaikan Rasio Ca/P akhir HAp hasil sintesis berbanding lurus dengan kenaikan suhu reaksi, namun hasil yang didapat berada diatas rasio stoikiometrik HAp murni yaitu 1,67. Hasil serupa juga diperoleh Kim dan Ohtsuki (2016) dalam pembuatan HAp menggunakan metode hidrotermal, dimana rasio Ca/P akhir bertambah seiring peningkatan temperatur proses.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

4.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah :

1. Hidroksiapatit dapat disintesis dari terumbu karang menggunakan metode

- hidrotermal melalui pembentukan *precipitated calcium carbonate* (PCC).
2. Perubahan temperatur reaksi berbanding lurus dengan derajat kristalinitas dan rasio akhir Ca/P hidroksiapatit yang dihasilkan.
 3. Temperatur reaksi optimum pada penelitian ini adalah suhu 140°C yang menghasilkan HAp dengan ukuran partikel 1-3 µm, diameter kristal 20,81 nm, derajat kristalinitas 82,28% dan rasio akhir Ca/P 1,76.

3.2 Saran

Metode hidrotermal merupakan metode yang paling efektif untuk menghasilkan hidroksiapatit dengan karakteristik yang baik. Karakteristik yang baik tersebut juga didukung oleh pembuatan HAp melalui jalur pembentukan *precipitated calcium carbonate* (PCC). Pemanfaatan terumbu karang yang telah mati sebagai sumber kalsium juga cukup bagus karena selain tidak termanfaatkan, terumbu karang juga tersusun atas kalsium karbonat. Namun peneliti menyarankan untuk menggunakan rasio awal Ca/P yang lebih rendah agar menghasilkan HAp dengan rasio akhir Ca/P mendekati 1,67.

4. DAFTAR PUSTAKA

- Adrian, M., Y. Azis, dan Zultiniar. 2017. Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Melalui Proses Sol Gel Dengan Variasi Rasio Ca/P dan Konsentrasi Asam Nitrat. *JOM FTEKNIK* 4(2): 1-4.
- Agrawal, K., G. Singh, D. Puri, dan S. Prakash. 2011. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 10(8): 727-734.
- 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.
- Alpina, C. S. A., Y. Azis, dan Zultiniar. 2017. Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Melalui Proses Sol Gel Dengan Variasi pH dan Waktu Aging. *JOM FTEKNIK* 4(2): 1-4.
- Arissaputra, T., Y. Azis, dan F. Akbar. 2018. Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Itik Melalui Proses Pengendapan Dengan Variasi Rasio Ca/P Dan Kecepatan Pengadukan. *JOM FTEKNIK* 5(1): 1-6.
- Azis, Y., N. Jamarun dan S. Arif. 2014. Sintesis Hidrotermal Bio-Keramik Hidroksiapatit dari Terumbu Karang Sumatera Barat. Prosiding SEMIRATA 2014 Bidang MIPA BKS-PTN Barat: 222.
- Azis, Y., N. Jamarun, S. Arif, dan A. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Oriental Journal Of Chemistry* 31(2): 1099-1105.
- Durucan, C. dan O. R. Bingol. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Calcium Sulfate Hemihydrate. *American Journal of Biomedical Sciences* 4(1): 50-59.
- Giyanto, Abrar, Hadi, Budiyo, Hafizt, Abdullah, dan Iswari. 2017. Status Terumbu Karang Indonesia. 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.
- Ichsan, R. H. N. A., Z. Helwani, Zultinlar. 2015. Sintesis Hidroksiapatit Melalui Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Dari Cangkang Kerang Darah Dengan Metode Hidrotermal Pada Variasi Waktu Reaksi Dan Rasio Ca/P. *JOM FTEKNIK* 2(2): 1-9.
- Kim, I. Y., dan C. Ohtsuki. 2016. Hydroxyapatite Formation From Calcium Carbonate Single Crystal Under Hydrothermal Condition: Effect of Processing Temperature. *Ceramics International* 42(1): 1886-1890.
- Manafi, A. M., dan S. Joughehdoust. 2009. Synthesis of Hydroxyapatite Nanostructure by Hydrothermal Condition for Biomedical Application. *Iranian Journal of Pharmaceutechal Science* 5(2): 89-94.
- Santos, M. H., M. D. Oliveira, L. P. D. F. Souza, H. S. Mansur, dan W. L. Vasconcelos. 2004. Synthesis Control and Characterization of Hidroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process. *Materials Research*, 7(4): 625-630.
- Sitohang, F., Y. Azis, dan Zultinlar. 2016. Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Kulit Telur Ayam Ras Melalui Metoda Hidrotermal. *JOM FTEKNIK* 3(2): 1-7.