

Sintesis Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Terumbu Karang Melalui Proses *Presipitas* dengan Variasi pH dan Suhu Sintering

¹⁾Muhammad Alfin Khairullah, ²⁾Yelmida, ²⁾Komalasari

¹⁾Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
muhammad.alfin@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Hydroxyapatite is a bioceramic acid which is widely used as a bone and tooth graft, catalyst and adsorbent. Hydroxyapatite is a calcium phosphate compound that can be synthesized from natural ingredients with calcium content such as coral reefs. Coral reefs are marine biota with a CaCO₃ content of 98.8%. This study aims to synthesize hydroxyapatite through the formation of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) from coral reefs. The research procedure begins with the calcination process of coral reefs to form CaO which is then made into PCC using the carbonation method. PCC as a source of calcium is synthesized into hydroxyapatite using the precipitation process with variations in pH (9 and 11) and sintering temperature (without sintering, 400°C, 500°C, 600°C). The synthesized hydroxyapatite was analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of the XRD analysis showed the formation of hydroxyapatite compounds from the angle 2θ which corresponds to the data (ICDD 01-072-1243). Hydroxyapatite synthesized at pH 11 and sintering temperature of 600°C gave the best results with hexagonal crystal structure, the value of the degree of crystallinity was 89,632 and the crystal size was 18,0623.

Keywords: degree of crystallinity, PCC, pH, sintering temperature

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan Negara kepulauan terbesar dengan jumlah pulau mencapai 17.508 pulau dengan luas lautannya sekitar 3,1 juta km². 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 potensi 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).

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).

Sintesis Hidroksiapatit dari bahan alam telah banyak dilakukan diantaranya dari kulit kerang (Azis dkk, 2015; Muntamah, 2011), coral (Mehta, 2014; Bingol dkk 2012), cangkang telur ayam ras (Adrian, 2017; Alpina, 2017; Qalbi, 2018; Agustiyanti, 2018). Pada penelitian ini, penulis akan memanfaatkan terumbu karang sebagai sumber kalsium pada sintesis Hidroksiapatit. Sintesis Hidroksiapatit akan dilakukan melalui jalur pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dari bahan dasar terumbu karang. PCC memiliki keistimewaan seperti ukuran partikel yang kecil, homogen dan memiliki kemurnian yang tinggi (Azis, 2015).

Metode yang digunakan dalam sintesis Hidroksiapatit terdiri dari berbagai cara diantaranya adalah presipitasi [Prakabaran, 2005; Agustiyanti, 2017], metode hidrotermal [Hien, 2010; Azis, 2015], *mechanochemical* [Gergely dkk, 2010], *sol gel* [Adrian, 2017; Alpina, 2017]. Dalam penelitian ini, hidroksiapatit akan disintesis dengan metode presipitasi menggunakan bahan dasar terumbu karang sebagai sumber kalsium. Metode ini dipilih karena dinilai lebih ekonomis dibandingkan metode lainnya, sehingga dapat diperoleh hidroksiapatit yang lebih murah dengan kualitas yang sama bagusnya dengan hidroksiapatit yang dibuat dengan metode lain.

Presipitasi adalah proses reaksi terbentuknya padatan (endapan) di dalam sebuah larutan sebagai hasil dari reaksi kimia. Presipitasi ini biasanya terbentuk ketika konsentrasi ion yang larut telah mencapai batas kelarutan dan hasilnya adalah membentuk garam. Metode presipitasi dilakukan dengan cara zat aktif

dilarutkan ke dalam pelarut, lalu ditambahkan larutan lain yang bukan pelarut (anti-solvent), hal ini menyebabkan larutan menjadi jenuh dan terjadi nukleasi yang cepat sehingga membentuk nanopartikel.

Metode presipitasi dilakukan dengan mengendalikan kelarutan bahan di dalam larutan melalui perubahan pH, suhu atau pelarut. Endapan yang dihasilkan dari kondisi sangat jenuh memiliki banyak partikel berukuran kecil. Kelebihan metode ini adalah dapat menghasilkan partikel lebih kecil dari 100 nm dan pemakaian energi sangat rendah. Teknik ini dapat mensintesis HAp dalam jumlah besar tanpa menggunakan pelarut-pelarut organik dan juga dengan biaya yang tidak begitu mahal (Santos dkk., 2004).

Bentuk kristal HAp sintesis adalah monokristalin atau polikristalin tergantung pada temperatur reaksi. HAp yang disintesis pada temperatur rendah ($<60^\circ\text{C}$) adalah monokristalin [Ferraz dkk, 2004]. Hidroksiapatit memiliki rumus kimia $\text{Ca}_{10-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_6-y\text{B}_y(\text{OH})_2-z\text{C}_z$. Pada umumnya, presipitasi pada temperatur rendah akan membentuk apatit karbonat tipe B, dimana posisi B dan C dapat ditempati ion karbonat, klorid, ataupun fluorid. Sedangkan apatit yang dipresipitasi dari reaksi pada temperatur tinggi akan menghasilkan apatit karbonat tipe A, dimana posisi A dapat ditempati ion magnesium, natrium atau kalium (Amrina, 2008).

Sintering merupakan Teknik pemanasan material dengan memanaskan bahan tidak melampaui titik lelehnya. Sintering dilakukan dibawah titik leleh bahan sehingga fasa cair tidak akan terjadi. Selama proses sintering terjadi penyusutan ukuran pori-pori dan disertai penumbuhan butir, sehingga terjadi ikatan yang kuat antara masing-masing butiran.

Pada dasarnya sintering adalah peristiwa penghilangan pori-pori antara partikel bahan, pada saat yang sama terjadi penyusutan komponen, dan diikuti oleh pertumbuhan *grain* serta peningkatan ikatan antarpartikel yang berdekatan, sehingga menghasilkan bahan yang lebih mampat/kompak. Suhu sintering

mempengaruhi proses penyusutan dan sintering umumnya dapat terjadi didalam produk pada suhu tidak melebihi dari setengah sampai dua pertiga melting point bahan [Ramlan dan Akhmad, 2001].

Pada proses sintering zat padat, temperatur meningkat secara monoton sampai pada penahana temperatur sinter, yaitu sebesar 50-80% titik leleh bahan. Selama proses sintering terjadi densification, dimana dua butiran partikel mendekat sedcara bersamaan dan menyebabkan bagian pinggir meerkat. Hal ini menyebabkan penyusutan dan menghilangnya pori-pori.. Selama proses sintering, suhu sintering mempengaruhi nilai ukuran kristal hidroksiapatit yang didapat, presentase porositas, dan tingkat kekerasannya (Barsoum, 2003).

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah sintesis hidroksiapatit dari PCC terumbu karang menggunakan metode presipitasi dengan variasi suhu sintering dan pH serta mempelajari pengaruh suhu sintering dan pH terhadap derajat kristalinitas hidroksiapatit yang dihasilkan.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku berupa limbah terumbu karang sebagai sumber kalsium yang didapatkan dari pantai Padang, Sumatera Barat, HNO₃ 2 M dari Merck, NH₄OH 25% dari Merck, gas CO₂ dari PT.Aneka Gas Industri, aquades dari PT. Brataco dan (NH₄)₂HPO₄ 99% dari Merck.

2.2 Alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer, kertas saring, gelas piala, gelas ukur, labu ukur, corong, cawan penguap, pipet tetes, *stirrer*, *furnace*, oven, ayakan 100-140 *mesh*, lumpang, timbangan analitik, *hot plate*, buret, dan peralatan analisis untuk karakterisasi hasil sintesis berupa alat XRD dan SEM di berbagai laboratorium pengujian.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

2.3.1 Tahap Proses Persiapan bahan

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 sudah kering selanjutnya masuk ke tahap penghalusan menggunakan lumpang kemudian diayak dengan ayakan 100-140 *mesh* untuk mendapatkan ukuran partikel terumbu karang rata-rata +140 *mesh*.

2.3.2 Tahap Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC)

Tahap sintesis PCC ini mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Azis dkk (2015a). Tahap sintesis PCC dimulai dengan proses kalsinasi terumbu karang yang telah melewati tahap persiapan bahan. Terumbu karang dikalsinasi pada suhu 900^oC selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. Serbuk CaO yang didapatkan kemudian dilarutkan dengan HNO₃ 2 M dengan rasio 51 gram CaO/900 ml HNO₃ 2 M dan diaduk dengan *stirrer* selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat pada proses penyaringan dipanaskan pada suhu 60^oC 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 105^oC sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan (Aziz dkk, 2015).

2.3.3 Tahap Sintesis Hidroksiapatit

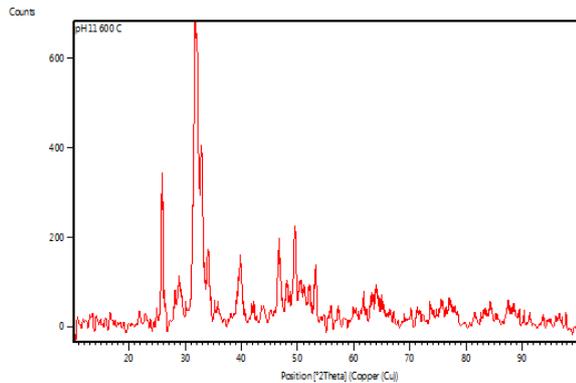
Tahap sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ dengan suhu reaksi 30^oC, rasio Ca/P 1,67, dan variasi pH (9 dan 11) menggunakan NH₄OH 33%. Campuran akan *diaging* selama 24 jam. Endapan yang

diperoleh disaring dan disintering dengan variasi tanpa sintering, 400°C, 500°C, 600°C. Kristal hidroksiapatit yang diperoleh kemudian di analisis menggunakan XRD dan SEM.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Analisa X-Ray Diffraction (XRD)

Analisa X-Ray Diffraction (XRD) berfungsi untuk mengidentifikasi struktur, ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalinitas suatu material melalui puncak-puncak intensitas yang muncul.



Gambar 3.1 Citra XRD pH 11 sintering 600°C

Bila kedelapan difraktogram HAP yang disintesis dibandingkan dengan difraktogram dari data ICDD 01-072-1243 yang dapat dilihat pada Tabel 4.1, 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, delapan sampel HAP yang dianalisis memiliki struktur kristal heksagonal.

Tabel 3.2 Derajat Kristalinitas Hasil Sintesis

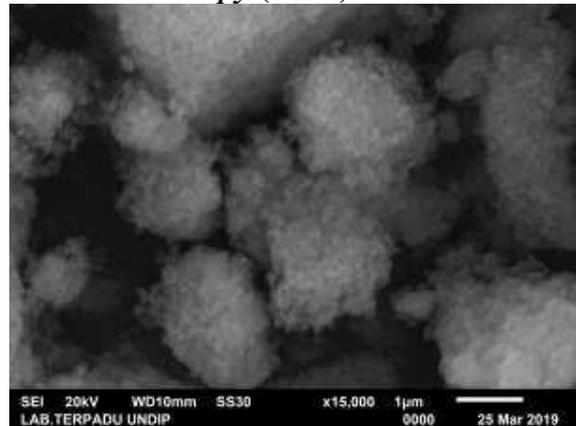
No	Variabel		Derajat Kristalinitas (%)
	Suhu Sintering	pH	
1	Tanpa Sintering		74.9611
2	400°C	9	78.0646
3	500°C		82.9828
4	600°C		87.3634
5	Tanpa Sintering		75.3493
6	400°C	11	82.6414
7	500°C		84.8315
8	600°C		89.632

Derajat kristalinitas akan meningkat seiring dengan naiknya suhu sintering. Hal

ini dikarenakan pada proses sintering terjadi densifikasi partikel hidroksiapatit sehingga kerapatan dari kristal hidroksiapatit menjadi tinggi. Seiring peningkatan suhu sintering dan pH, derajat kristalinitas yang didapat semakin tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa hidroksiapatit akan membentuk kristalin sehingga hanya sebagian yang membentuk amorf. Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh suhu sintering terhadap kristalinitas hidroksiapatit yang dihasilkan.

Pada penelitian ini suhu sintering divariasikan untuk melihat peningkatan kristalinitas hidroksiapatit yang dihasilkan. Pada hidroksiapatit pH 9 dan 11 tanpa dilakukan sintering didapat derajat kristalinitas 74.9611° dan 75.3493°. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas dari hidroksiapatit yang dihasilkan telah melewati standar nilai derajat kristalinitas hidroksiapatit.

3.2 Analisa Scanning Electron Microscopy (SEM)



Gambar 3.2 Citra SEM pH 11 sintering 600°C

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 Audrya (2017) dan Anugrah (2018) bahwa kristalit dari HAP cenderung membentuk aglomerat.

Seperti teori yang telah dijelaskan sebelumnya oleh Randolph dan Larson (1986), bahwa pembentukan partikel hidroksiapatit terbentuk pada tahapan pertumbuhan sekunder. Perubahan bentuk partikel hidroksiapatit pada tahapan tersebut

dipengaruhi oleh faktor lingkungan, yang mana pada penelitian ini pH reaksi menjadi faktor perubah bentuk partikel hidroksiapatit.

Peningkatan pH menyebabkan mobilitas ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} meningkat sehingga turut meningkatkan interaksi antar molekulnya (Palanivelu, 2014), Rodriguez-Lugo dkk (2018) juga mengatakan bahwa dengan meningkatnya pH akan menyebabkan meningkatnya kelarutan sehingga mempercepat terjadinya presipitasi dan aglomerasi dari partikel. Perbedaan bentuk partikel hidroksiapatit akan mempengaruhi respon biologis dari dalam tubuh, *cytotoxicity* dan berpengaruh pada ukuran dari hidroksiapatit serta adaptasi sel tulang dengan hidroksiapatit itu sendiri (Zhao dkk, 2012).

4. Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian mengenai sintesis hidroksiapatit dari PCC terumbu karang melalui proses presipitasi sebagai berikut:

1. Seiring meningkatnya suhu sintering, maka terjadi densifikasi hidroksiapatit sehingga, derajat kristalinitas hidroksiapatit yang dihasilkan semakin tinggi. Hidroksiapatit tanpa sintering didapat nilai derajat kristalinitas 74.9611% pada pH 9 dan 75.3493% pada pH 11. Dapat disimpulkan bahwa hidroksiapatit menggunakan PCC dengan metode presipitasi dapat menghasilkan hidroksiapatit dengan kemurnian tinggi tanpa harus dilakukan sintering.
2. Dari pengamatan difraktogram XRD, hidroksiapatit yang dihasilkan sudah memenuhi standar ICDD 01-072-1243. Sedangkan pada hasil SEM diketahui bahwa morfologi dari partikel HAp hasil sintesis tampak terjadinya aglomerasi.

Daftar Pustaka

Amrina, Q., H., 2008. Sintesa Hidroksiapatit Dengan Memanfaatkan Limbah Cangkang Telur : Karakterisasi Difraksi Sinar-X Dan Scanning Electron Microscopy (SEM). *Skripsi sarjana*.

Institut Pertanian Bogor, Bogor.

- Azis, Y., Jamarun, N., Arief, S. & Nur, H., 2015a. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method, *Oriental Journal of Chemistry*, 31(2), pp. 1099-1105.
- Azis, Y., N. Jamarun, Zultiniar, S. Arief and H. Nur, 2015b, "Synthesis of hydroxyapatite by hydrothermal method from cockle shell (*Anadara granosa*)", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(5):798-804
- Barsoum, N., Samir, Q., Ali, A., Abederrahman, N., Yhya, A., 2003, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite, *Journal of Enviromental Sciences*, 1268-1272.
- Giyanto, Abrar, Hadi, Budiyo, Hafiz, 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.
- Mittal, A. K., Chisti, Y., dan Banerjee, U. C., 2013, Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Plant Extract, *Biotechnol. Adv.*, 31 : 346-356.
- Putri, P., 2015. Pengaruh Rasio Ca/P dan pH pada Sintesa Hidroksiapatit dari Kulit Kerang dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau.
- Zhao, X., K.S. Vecchio, J.B. Massie, M. Wang, dan C.W. Kim. 2007. Conversion of Bulk Seashells to Biocompatible Hydroxyapatite for Bone Implants. *Acta Biomaterialia* 3: 910-918.