

Sintesis Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Terumbu Karang Melalui Proses Presipitasi dengan Variasi Temperatur dan Waktu Ageing

¹Ulhunk Aulia Kayabi,²Yelmida,²Evelyn

¹Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia,²Dosen Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
ulhunk.aulia0496@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Hydroxyapatite is a bioceramics that is widely used as a bone and tooth grafting material, catalyst and adsorbent. Hydroxyapatite is a calcium phosphate compound that can be synthesized from natural ingredients with high calcium content such as coral reefs. Coral reef is a marine biota that has 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 process of calcination of coral reefs to form CaO which is then made into PCC with carbonation methods. PCC as a source of calcium is synthesized into hydroxyapatite using precipitation processes with variations in temperature (30°C, 50°C and 70°C) and aging time (7 hours, 14 hours and 21 hours). Synthesized hydroxyapatite was analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of XRD analysis showed the formation of hydroxyapatite compounds from 2 sudut angles in accordance with the data (ICDD 01-074-0565). Hydroxyapatite which was synthesized at a temperature of 50°C and aging time gave the best results with a monoclinic crystal structure, a degree of crystallinity of 96.0772% and a crystal size of 20.1846 nm. The resulting hydroxyapatite can be developed as bone implant material, catalyst or adsorbent.

Keywords: degree of crystallinity, PCC, temperature, ageing time

1. Pendahuluan

Sebagai negara yang dikenal dengan sebutan Nusantara, Indonesia memiliki luas wilayah yang jauh lebih besar dibandingkan daratan, dengan 2/3 wilayahnya adalah laut, luas perairan 3.257.483 km dengan garis pantai sepanjang 81.000 km. Laut yang menyimpan kekayaan sumber daya hayati maupun non hayati, perlu dikelola dengan baik agar bisa dimanfaatkan secara optimal agar memberikan manfaat yang besaran bagi kesejahteraan rakyat Indonesia. Letak Indonesia yang berada di kawasan tropis memungkinkan ekosistem di laut dangkal seperti terumbu karang untuk tumbuh dan berkembang. Terumbu karang merupakan salah satu potensi kekayaan laut Indonesia. Berdasarkan kebijakan satu peta (*one map policy*) yang diamanatkan dalam UU No. 4

tahun 2011, dirilis bahwa luas terumbu karang di Indonesia berdasarkan analisis citra satelit adalah sekitar 2,5 juta hektar. sebanyak 569 jenis terumbu karang atau sekitar 67 % dari 845 total spesies karang dunia (Giyanto dkk, 2017).

Terumbu karang memiliki banyak manfaat seperti pelindung pantai dari ombak, objek wisata bawah laut, tempat tinggal, mencari makan, dan berlindung bagi ikan dan biota laut. Namun, data dari Program Rehabilitasi dan Pengelolaan Terumbu Karang di Indonesia atau *Coral Reef Rehabilitation Management*. Program Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, hanya 6,39 % terumbu karang yang ada di Indonesia berpredikat sangat baik. Beberapa faktor penyebab terjadinya kerusakan terumbu karang yaitu kegiatan

pembangunan, penangkapan ikan dengan cara ilegal, adanya proses pengendapan, pembukaan daerah wisata, kerusakan akibat jangkar, dan masih banyak lagi. Sampai saat ini pemanfaatan terumbu karang yang rusak belum optimal. Melihat hal tersebut, perlu dilakukan upaya untuk pemanfaatan terumbu karang yang rusak tersebut agar dapat bernilai ekonomis.

Karena memiliki kandungan kalsium karbonat yang tinggi yaitu sebanyak 78,81 % maka terumbu karang dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam sintesis hidroksiapatit (Sivakumar, 1996).

Hidroksiapatit (HAp) dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ merupakan salah satu senyawa anorganik penyusun jaringan keras tubuh manusia seperti tulang, gigi, dentin dan lain sebagainya. HAp sintetik merupakan material seperti tulang yang mempunyai sifat dapat berikatan dengan tulang secara baik. Beberapa hasil penelitian menyebutkan bahwa HAp sintetik berpotensi untuk digunakan sebagai implan tulang dengan sifat biokompatibilitas yang baik terhadap tulang dan gigi. HAp telah banyak digunakan sebagai implan biomedik dan regenerasi tulang karena mempunyai sifat bioaktif dan biodegradable (Darmawan dkk, 2008). Hidroksiapatit juga telah banyak diaplikasikan sebagai katalis dan adsorben karena strukturnya berpori, *inert*, awet dan juga dapat berfungsi sebagai penukar kation (Azis, 2015). Namun harga HAp di Indonesia yang relatif cukup mahal, contohnya HAp 200 Jepang yang banyak diimpor ke Indonesia dengan harga mencapai Rp.2.000.000/5 gram (Herliansyah, 2010). Padahal Indonesia memiliki sumber daya alam melimpah yang dapat diolah menjadi HAp sehingga harganya dapat menjadi lebih murah.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis bubuk hidroksiapatit, seperti presipitasi (Rujitanapanich dkk, 2014; Adrian, 2018), *hot plate heating* (Macha dkk, 2013), dan hidrotermal dengan jalur PCC (Azis dkk, 2015; Yahya, 2016). Dalam penelitian ini, hidroksiapatit akan disintesis dengan metode presipitasi menggunakan bahan dasar terumbu karang

yang rusak sebagai sumber kalsium. Metode ini dipilih karena dinilai lebih ekonomis dibandingkan metode lainnya, prosesnya relatif simpel, tidak membutuhkan temperatur yang tinggi, dan produk yang dihasilkan relatif lebih banyak, sehingga dapat diperoleh hidroksiapatit yang lebih murah dengan kualitas yang sama bagusnya dengan hidroksiapatit yang dibuat dengan metode lain. Sintesis HAp dilakukan melalui pembentukan PCC, karena Azis dkk (2015) melaporkan bahwa PCC yang mempunyai ukuran partikel sangat halus dan seragam, kemurniannya mencapai 99%. Diharapkan hidroksiapatit yang dihasilkan mempunyai kemurnian yang tinggi sehingga dapat diaplikasikan dalam bidang biomedik sebagai *filler* atau bahan implan tulang. Selain itu, penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan temperatur dan waktu *ageing* untuk menghasilkan kristal hidroksiapatit dengan kemurnian yang tinggi.

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, HNO_3 2 M dari Merck, NH_4OH 25% dari Merck, gas CO_2 dari PT.Aneka Gas Industri, aquades dari PT. Brataco dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 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°C 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°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 105°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan (Aziz dkk, 2015).

2.3.3 Tahap Sintesis Hidroksiapatit

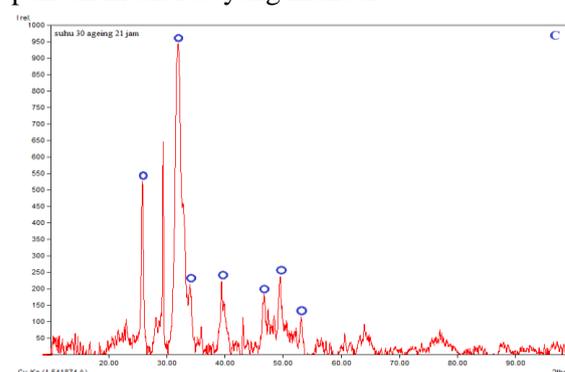
Tahap sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ dengan variasi temperatur (30°C, 50°C dan 70°C), rasio Ca/P 1,67, dan pH 11 menggunakan NH₄OH 33%. Campuran akan di *ageing* dengan variasi (7 jam, 14 jam dan 21 jam). Endapan yang diperoleh disaring dan disintering pada 450°C. 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 temperatur 50°C waktu *ageing* 21 jam

Bila kesembilan difraktogram Hap salah satunya pada Gambar 3.1 yang disintesis dibandingkan dengan difraktogram dari data ICDD 01-074-0565 dapat diamati puncaknya terdapat kemiripan. Dari gambar 3.1 difraktogram HAp menunjukkan bahwa semakin lama waktu *ageing* maka intensitas puncak hidroksiapatit akan semakin tinggi, berbanding terbalik dengan puncak intensitas CaCO₃ akan semakin rendah seiring peningkatan waktu *ageing*.

Dari data analisis XRD, delapan sampel HAp yang dianalisis memiliki struktur kristal monoklinik pada 50°C dan lainnya heksagonal.

Tabel 3.2 Derajat Kristalinitas Hasil Sintesis

No	Variabel		Derajat Kristalinitas (%)
	Temperatur	Waktu Ageing	
1	30°C	7 jam	80.1891
2		14 jam	81.5271
3		21 jam	84.2529
4	50°C	7 jam	86.1119
5		14 jam	93.5055
6		21 jam	96.0772
7	70°C	7 jam	75.4418
8		14 jam	76.3318
9		21 jam	76.4803

Derajat kristalinitas akan meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu

ageing. Hal ini dikarenakan pada proses *ageing* partikel hidroksiapatit mengakibatkan kerapatan dari kristal hidroksiapatit menjadi tinggi..

Kenaikan derajat kristalinitas yang signifikan terlihat pada temperatur 50°C pada variasi waktu *ageing* 7 jam, 14 jam dan 21 jam. Derajat kristalinitas yang dihasilkan berturut-turut sebesar 86.11%, 93.50% dan 96.07%. Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh temperatur dan waktu *ageing* terhadap kristalinitas hidroksiapatit yang dihasilkan menggunakan bahan baku *Precipitated Calcium Carbonatedan* (PCC).

3.2 Analisa Scanning Electron Microscopy (SEM)

Berdasarkan hasil data XRD, sampel terbaik diperoleh pada temperatur 50°C, sehingga hanya waktu *ageing* 7 jam, 14 jam, dan 21 jam pada temperatur tersebut yang dilakukan analisis SEM. Untuk mengetahui morfologi dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada waktu *ageing* 7 jam, 14 jam dan 21 jam. Pengamatan morfologi menggunakan SEM untuk partikel HAp yang disintesis mengalami aglomerasi atau penggumpalan.

Hasil foto SEM untuk masing-masing dengan perbesaran 15000 kali. Terlihat bentuk morfologi partikel dari tiap sampel hampir sama, yang membedakan hanya jumlah dan gumpalan-gumpalan yang terbentuk saja. Pada *ageing* 7 jam masih sedikit membentuk gumpalan, hal ini disebabkan karena waktu *ageing* yang rendah yaitu 7 jam. Sedangkan semakin lama waktu *ageing*, semakin banyak gumpalan-gumpalan yang terbentuk.

4. Kesimpulan

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

1. Hidroksiapatit telah berhasil disintesis dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) terumbu karang dengan menggunakan metode presipitasi.
2. Seiring semakin lamanya waktu *ageing*, derajat kristalinitas yang dihasilkan semakin tinggi. Kenaikan

derajat kristalinitas yang signifikan terlihat pada temperatur 50°C dimana nilai derajat kristalinitas 86.1119% pada waktu *ageing* 7 jam, 93.5055% pada waktu *ageing* 14 jam, dan 96.0772% pada waktu *ageing* 21 jam. Dapat disimpulkan bahwa Hidroksiapatit menggunakan PCC dengan metode presipitasi dapat menghasilkan Hidroksiapatit dengan kemurnian yang tinggi dengan waktu *ageing* yang lebih singkat atau kurang dari 24 jam.

3. Dari pengamatan difraktogram XRD, hidroksiapatit yang dihasilkan sudah memenuhi standar ICDD 01-074-0566. Sedangkan pada hasil SEM diketahui bahwa morfologi dari partikel HAp hasil sintesis tampak aglomerasi

Daftar Pustaka

- Adrian, M. 2018. Sintesis Hidroksiapatit Dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Cangkang Telur Ayam Melalui Proses *Sol-Gel* dengan Variasi Rasio Ca/P dan Konsentrasi HNO₃. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Riau.
- 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
- Darmawan, dan Yessy, 2008, *Sintesis dan Karakterisasi Komposit Hidroksiapatit (HA) sebagai Graft Tulang Sintetik*, Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi – BATAN, Jakarta
- Giyanto, Abrar, Hadi, Budiyo, Hafizt, Abdullah, dan Iswari, 2017, *Status Terumbu Karang Indonesia, Coremap Lipi*, Kementerian Kelautan dan Perikanan. Jakarta
- Herliansyah, M. K., P. Dewo dan Suyitno. 2010. *Produksi Hydroxyapatite Bone Graft dari Bahan Baku Alami Lokal untuk Pengganti Bone Filler Import pada Aplikasi Biomedis*.

- Macha, I.J., L.S. Ozyegin, J. Chou, R. Samur, F.N. Oktar dan B.B. Nissan. 2013. An Alternative Synthesis Method for Di Calcium Phosphate (Monetite) Powders from Mediterranean Mussel (*Mytilus galloprovincialis*) Shells. *Journal of The Australian Ceramic Society*. 49:122–128
- Rujitanapanich, S., P. Koompapun, P. Wanjanoi, 2014, Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation, *Energy Procedia*, 56:112–117
- Mittal, A. K., Chisti, Y., dan Banerjee, U. C., 2013, Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Plant Extract, *Biotechnol. Adv.*, 31 : 346-356.
- Sivakumar, M., 1996, Development of Hydroxyapatite Derived From Indian Coral, *Indian Journal of Biomaterials* vol.17, no.17.
- Yahya, M. 2016. Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Kulit Telur Ayam Melalui Proses Hidrotermal dengan Variasi Rasio Ca/P dan Suhu Reaksi. *Jurnal Online Mahasiswa*. Universitas Riau. Pekanbaru