

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

Zamratul Mahdi¹, Yelmida Azis², Ahmad Fadli²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam Pekanbaru 28293
Izammahdi98@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 the mineral components of bones and teeth, so that it can be used as a substitute for human hard tissue. In this study hydroxyapatite synthesized from PCC coral reef using precipitation method with variations in pH (9, and 11) and Ca / P mole ratio (1.60; 1.67; 1.70; 1.77 and 1.80). The hydroxyapatite obtained was then analyzed by XRD and SEM analysis. From the results of XRD and SEM analysis obtained the best hydroxyapatite with the best crystallinity closest to standard hydroxyapatite, pH 11 Ca / P 1.60 ratio with 88.7% crystallinity and 26.9 nm crystal size

Keyword: carbonation, Ca / P ratio, PCC, pH, precipitation,

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan Negara kepulauan yang terdiri dari pulau-pulau dengan dikelilingi oleh lautan yang luas. Luas laut Indonesia hampir mencapai dua pertiga luas wilayah Indonesia. Laut yang menyimpan kekayaan sumber daya hayati maupun non hayati, perlu dikelola dengan baik agar bisa dimanfaatkan secara optimal agar memberikan manfaat yang besar bagi kesejahteraan rakyat Indonesia. Letak Indonesia yang berada di kawasan tropis memungkinkan ekosistem di laut dangkal

seperti terumbu karang untuk tumbuh berkembang. 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 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, 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).

Pada sintesis hidroksiapatit dilakukan

menggunakan salah satu dari metode basah (*wet methode*) yaitu metode presipitasi. Metode presipitasi dipilih karena metode ini sangat mudah dan murah. Hal ini karena HAp dapat disintesis dengan jumlah besar tanpa menggunakan pelarut-pelarut organik sehingga biaya sintesisnya cenderung lebih murah [Santos dkk, 2004].

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 presipitasi 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 Bahan baku

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan Terumbu karang sebagai sumber CaO yang didapat di daerah Sumatra barat, HNO_3 2 M sebagai pelarut CaO pada cangkang telur itik dalam pembuatan PCC, HNO_3 0,5 M sebagai pelarut PCC, NH_4OH 25%, gas CO_2 , aquades dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99%.

2.2 Peralatan yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas, kertas saring, cawan penguap, *furnace*, oven, *stirrer*, ayakan 100-120 mesh, lumpang, timbangan analitik, *hot plate*, buret, klem, statif.

2.3 Variabel Penelitian

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 0,3 M, laju pengadukan 300 rpm, suhu sintering 500 °C. Sedangkan variabel berubah pada penelitian ini adalah rasio Ca dan P bahan baku pada 1,60 ; 1,67 ; 1,70 ; 1,77 ; 1,80 dan pH pada 9 & 11.

2.4 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan

dalam pengerjaannya, yaitu :

1. Tahap Persiapan Bahan Baku

Terumbu karang dibersihkan terlebih dahulu dan dilakukan pengeringan untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Terumbu karang yang telah kering selanjutnya ditumbuk menggunakan lumpang, kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 100 - 120 mesh untuk mendapatkan ukuran partikel terumbu karang rata-rata 100 *mesh* (0,125 - 0,150 mm).

2. Tahap Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate*

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* 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 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.

3. Tahap Sintesis Hidroksiapatit

Tahap sintesis hidroksiapatit dengan metode presipitasi ini dilakukan dengan mencampurkan PCC dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan Ca dan P reaktan yaitu 1,60 , 1,67 , 1,70 , 1,77 , 1,80. Sebanyak 5 gram serbuk PCC yang disintesis dari terumbu karang dilarutkan dalam HNO_3 dengan konsentrasi 0,3 M dalam gelas piala sebagai larutan A. Kemudian $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dilarutkan dalam 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 pH 11 menggunakan NH_4OH 33%. Campuran PCC dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kemudian diaduk agar terjadi tumbukan antar kedua partikel sehingga reaksi dapat berjalan maksimal menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 300 rpm selama 24 jam dengan memvariasikan suhu reaksi yaitu pada suhu ruang, 35, 45°C 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 di gerus menggunakan

mortar.

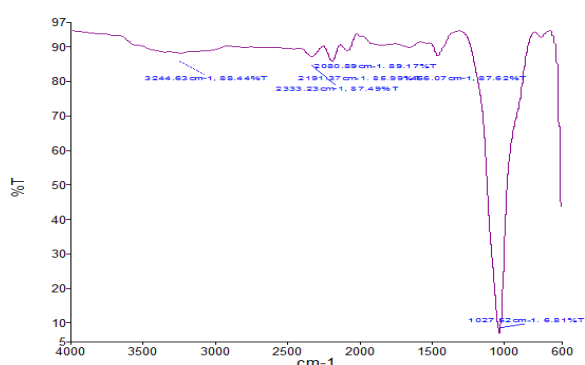
3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan sintesis hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dari Terumbu karang. PCC yang dihasilkan kemudian direaksikan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ untuk membentuk hidroksiapatit dengan menggunakan metode *presipitasi* dengan variasi rasio reaktan Ca/P 1.60; 1.67; 1.70; 1.77; 1.80 dan pH 9 dan 11. Hidroksiapatit hasil sintesis dianalisis dengan beberapa karakterisasi yaitu FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa hasil sintesis, XRD untuk menentukan ukuran, dan jenis kristal, SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui morfologi dan kandungan unsur senyawa hidroksiapatit.

3.1 Karakterisasi Menggunakan FTIR

Analisis FTIR berfungsi untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada sampel. Gugus fungsi untuk senyawa apatit antara lain PO_4^{3-} , OH^- , dan CO_3^{2-} dalam *range* 4000 hingga 600 cm^{-1} . Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk HAp standar yaitu gugus fosfat (PO_4^{3-}) pada bilangan gelombang 960 cm^{-1} dan 1020-1120 cm^{-1} , gugus hidroksil (OH^-) pada bilangan gelombang 630 cm^{-1} dan 3800-2600 cm^{-1} , gugus karbonat (CO_3^{2-}) pada bilangan gelombang 870-880 dan 1460-1530 cm^{-1} , dan gugus hidrogen fosfat (HPO_4^{2-}) pada bilangan gelombang 875-880 cm^{-1} (Cimdina

dan Borodajenko, 2012).



Gambar 1. Spektrum FTIR HAp hasil sintesis

Berdasarkan karakterisasi menggunakan FTIR dapat disimpulkan bahwa pada semua hidroksiapatit hasil sintesis menggunakan metode sol-gel dengan variasi rasio reaktan Ca/P dan waktu *aging* merupakan senyawa apatit karena ditemukan serapan gugus PO_4^{3-} , OH^- , dan CO_3^{2-} . Pada semua spektrum tidak ditemukan serapan gugus amoniak (NH_3). Hasil dari karakterisasi menggunakan FTIR, kondisi terbaik diperoleh pada rasio reaktan Ca/P 1.67 dengan waktu aging 24 jam dan 32 jam, dan rasio reaktan Ca/P 1.77 dengan waktu aging 24 jam dan 32 jam karena menghasilkan puncak gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang lebih tajam dan puncak gugus CO_3^{2-} lebih rendah dari kondisi lainnya.

3.2 Karakterisasi Menggunakan XRD

Pola difraksi sinar X 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. Bila kesepuluh difraktogram HAp 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.

Data analisis XRD selanjutnya digunakan untuk menentukan ukuran diameter kristal hidroksiapatit hasil sintesis. Perhitungan ukuran diameter kristal dilakukan menggunakan persamaan *Scherer*. Hasil analisis ukuran kristal paling kecil diperoleh pada Ca/P 1,77 dengan pH 11. 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).

Dari data analisis XRD, dapat ditentukan derajat kristalinitas dari hidroksiapatit. Derajat kristalinitas merupakan tingkat keteraturan penempatan atom-atom dalam unit sel dan kisi Kristal. Derajat kristalinitas yaitu besaran yang menyatakan banyaknya kandungan kristal dalam suatu material dengan membandingkan luasan kurva kristal dengan total amorf dan kristal (Purnama, 2006). Derajat kristalinitas dihitung menggunakan parameter FWHM (Full Width at Half Maximum). Hasil analisis derajat kristalinitas membuktikan bahwa derajat kristalinitas

hidroksiapatit semakin besar seiring terjadinya peningkatan pH reaksi dan waktu reaksi, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Kehoe (2008) dimana meningkatkan pH reaksi akan memperkecil ukuran kristal serta meningkatkan kristalinitas.

3.3 Karakterisasi menggunakan SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dan kandungan unsur dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada rasio reaktan Ca/P 1.67 pada pH 9 dan 1.60 pada pH 11, dilakukan analisis lanjutan menggunakan SEM-EDX.

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. Dari data SEM dapat dihitung ukuran butir hidroksiapatit yang disintesis dan didapatkan diameter butir hidroksiapatit pada perlakuan pH 12 dan waktu reaksi 15 dan 16 jam berturut-turut berkisar antara 0,2-25 μm dan 0,2-18 μm .

4. Kesimpulan

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

Ukuran kristal dan derajat kristalinitas semakin turun ketika rasio Ca/P ditingkatkan. Karakteristik hidroksiapatit didapat pada pH 11 rasio Ca/P 1,60 dengan derajat kristalinitas 88,7% dan ukuran kristal 26,9 nm.

Daftar Pustaka

- Adrian, M. 2017. "Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam melalui Proses Sol Gel dengan Variasi Rasio Ca/P dan Konsentrasi Asam Nitrat". Skripsi. Universitas Riau: Pekanbaru.
- 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". Skripsi. Institut Teknologi Bandung: Bandung.
- Anugrah, M. 2018. "Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Itik Melalui Proses Hidrotermal Dengan Variasi Rasio Ca/P Dan Suhu Reaksi". Skripsi. Universitas Riau: Pekanbaru.

- Arissaputra, T. 2018. "Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Itik Melalui Proses Sol-Gel dengan Variasi Rasio Reaktan Ca/P Dan Waktu Aging". Skripsi. Universitas Riau: Pekanbaru.
- Audrya, H. 2018. Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Ras Melalui Proses Sol Gel dengan Variasi Waktu Reaksi dan Waktu Aging. Skripsi. Fakultas Teknik Universitas Riau. Riau.
- 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*. 31(2): 1099-1105.
- Cimdina, L. G., N. Borodajenko. 2012. *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. InTech, Institute of General Chemical Engineering, Riga Technical University, Latvia.
- Durucan. 2012. "Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate". *American Journal Biomedical Sciences*, 4(1), 50-59.
- Giyanto, Abrar, Hadi, Budiyanto, 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.
- 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 City University.
- 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.
- Santos, M.H., Oliveira, M.D., Souza, L.P.D., Mansur, H.S., dan Vasconcelos, W.L. 2004. "Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process". *Materials Research*, 7(4), 625-630.
- Sitohang, F., Yelmida, A., dan Zultiniar. 2016. "Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Kulit Telur Ayam Ras Melalui Metode Hidrotermal". Skripsi. Universitas Riau, Pekanbaru.