

# Pengaruh Rasio Ca/P dan pH pada Sintesa Hidroksiapatit dari Kulit Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah

**Pancasila Putri<sup>1)</sup>, Ahmad Fadli<sup>2)</sup>, Fajril Akbar<sup>2)</sup>**

<sup>1)</sup>Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, <sup>2)</sup>Dosen Jurusan Teknik Kimia  
Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Pekanbaru Kode Pos 28293

*Pancasila.putry@yahoo.com/085272332005*

## **ABSTRACT**

*Hydroxyapatite (HA) is widely used types of biomaterials for bone implants, surgery hard tissue and bone regeneration. The purpose of this research was to determine the effect of Ca/P ratio and pH on the synthesis of hydroxyapatite from sea shells with a low temperature hydrothermal method. CaO powder produced through calcination process of sea shells at a temperature of 1000°C for 24 hours. Then CaO powder as much as 45.91 grams dissolved in 600 ml of water and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> added with ratio Ca/P 0.67, 1.67 and 2.67 and pH adjusted with variation 4, 6 and 9, then heated at 90°C until form a pasta. The pasta is then dried in the oven at 120°C and calcined at a temperature of 900°C for 1 hour. The results showed that increasing the ratio Ca/P and pH causes the diameter of HA crystals formed smaller with diameter at ratio Ca/P 2,67 and pH 9 was 52,32 nm. FTIR analysis showed peaks of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and OH that means the hydroxyapatite is formed. HA at ratio Ca/P 2,67 and pH 9 had the biggest %yield that was 77,73%.*

*Keywords: Hydrothermal, Hydroxyapatite, Sea shells.*

## **1. Pendahuluan**

Peningkatan jumlah penderita kerusakan tulang di Indonesia, salah satunya dipicu oleh kecelakaan pada lalu lintas yang mengakibatkan patah tulang. Data dari Badan Pusat Statistik menunjukkan pada tahun 2012 terjadi 117 ribu peristiwa yang mengakibatkan cacat atau kerusakan tulang pada korban. Selain itu, penyakit osteoporosis juga menjadi faktor penyebab yang mempengaruhi tingginya kerusakan tulang. Osteoporosis merupakan penyakit tulang yang ditandai dengan penurunan kualitas dan kepadatan massa tulang, sehingga menyebabkan tulang menjadi rapuh dan patah. Menurut Kementerian Kesehatan

yang dikutip dari Kembaren (2012) insiden patah tulang akibat osteoporosis terus meningkat dari sekitar 20 ribuan kasus pada tahun 2007 menjadi sekitar 43 ribuan kasus pada tahun 2010. Kerusakan tulang ini dapat menyebabkan penurunan fungsi gerak pada tubuh. Hidroksiapatit (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) adalah biokeramik yang banyak digunakan dalam dunia medis. Biokeramik hidroksiapatit juga banyak digunakan untuk memperbaiki dan merekontruksi bagian tulang manusia yang rusak terutama sebagai tulang pengganti dalam pengisian tulang (Shadat-Shojai dkk, 2012).

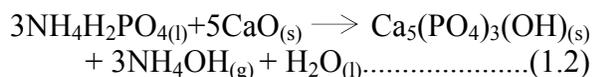
Berbagai teknik telah dikembangkan untuk proses sintesis hidroksiapatit

diantaranya adalah metode hidrotermal (Sopyan dkk, 2009; Sadat-Shojai dkk, 2011), sol gel (Bezzi dkk, 2002; Eugene dkk, 2004), presipitasi (Mobasherpour dkk, 2007) dan mechanochemical (Rhee, 2002).

Pada penganalisaan karakteristik hidroksiapatit digunakan *X-ray diffractometer* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Analisa ini digunakan untuk mengetahui karakteristik dari hidroksiapatit yang dihasilkan. *X-ray diffraction* (XRD) digunakan untuk mengamati puncak-puncak terbentuknya hidroksiapatit. Metode ini dapat digunakan untuk menentukan sistem kristal, parameter kisi, derajat kristalinitas dan fase yang terdapat dalam suatu sampel serta dapat mengetahui jenis senyawa yang terkandung secara kualitatif (Amrina, 2008). Analisa XRD dapat digunakan untuk menentukan ukuran diameter dari material yang dianalisa menggunakan persamaan *scherrer*.

Analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) digunakan untuk mengamati morfologi dari suatu sampel. Morfologi merupakan bentuk atau keadaan permukaan suatu material. Analisa *Transform Infrared* (FTIR) *Spectroscopy* berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi sampel seperti karbonat dan fosfor.

Pada penelitian ini, *ammonium hydrogen phosphate* (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dilarutkan terlebih dahulu didalam air (persamaan (1.2)) kemudian direaksikan dengan CaO sehingga reaksinya menjadi sistem cair-padat :

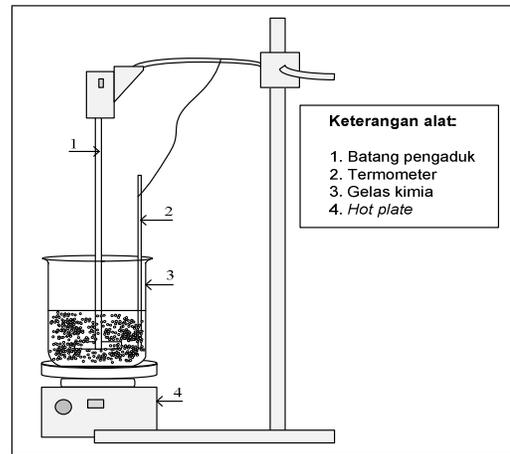


## 2. Bahan dan Metode

### 2.1. Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini yaitu kulit kerang darah, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, aquades. Sedangkan alat yang digunakan terdiri dari: *furnace*, termometer

raksa, *oven*, *hot plate*, *stirrer*, gelas kimia, XRD, AAS, FTIR dan SEM. Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada gambar 1.



**Gambar 1.** Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit

### 2.2. Persiapan Bahan baku

Proses perlakuan kulit kerang dimulai dengan pembersihan kulit kerang dari kotoran makro, seperti: pasir, lumpur, dll. Kemudian kulit kerang dikeringkan diudara terbuka. Kulit kerang selanjutnya ditumbuk halus menggunakan penumbuk lesung. Kerang halus kemudian dikalsinasi menggunakan *furnace* pada suhu 1000°C selama 24 jam sehingga didapatkan CaO (Dahlan dkk, 2009). Kemudian kerang halus diayak dengan ayakan yang berukuran - 100+200 *mesh*. Hasil ayakan berupa serbuk kemudian diuji dengan AAS untuk mengetahui kadar kalsiumnya. Serbuk ini selanjutnya disebut CaO.

### 2.3. Sintesis hidroksiapatit

Sintesa hidroksiapatit dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal suhu rendah yang merujuk pada penelitian Alqap dan Sopyan (2009). CaO yang berasal dari hasil kalsinasi kerang halus sebanyak 45,91 gram dicampur *ammonium dihydrogen phosphate* dengan perbandingan rasio Ca/P

0,67, 1,67 dan 2,67 lalu dilarutkan pada 600 ml akuades serta diatur pH nya dengan variasi 4, 6 dan 9. Campuran dimasukkan kedalam gelas kimia 1000 mL dan dipanaskan pada suhu 90°C sambil diaduk menggunakan *stirrer* dengan kecepatan pengadukan 300 rpm. Setelah itu, hasil sintesis berupa pasta selanjutnya dikeringkan didalam oven selama 15 jam pada suhu 120°C. Sampel yang sudah kering kemudian dikalsinasi pada suhu 900°C selama 1 jam.

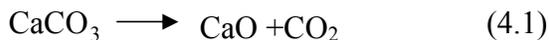
## 2.4. Karakterisasi Hidroksiapatit

Karakterisasi hidroksiapatit hasil sintesis dilakukan menggunakan SEM, FTIR dan XRD. Analisa XRD, SEM dan FTIR dilakukan di Laboratorium FMIPA-Biologi Universitas Negeri Padang.

## 3. Hasil dan Pembahasan

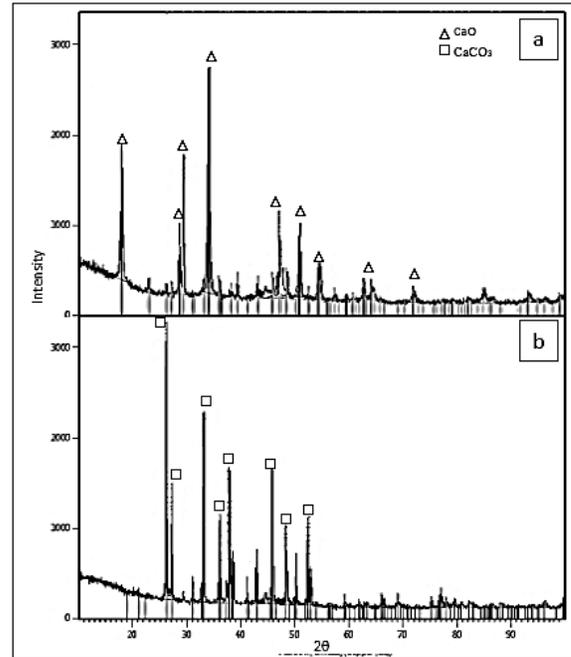
### 3.1 Kalsinasi Kulit Kerang

Proses kalsinasi kulit kerang dengan suhu 1000°C selama 24 jam ini dilakukan berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Muntamah (2011) dan memperoleh hasil serupa dimana  $\text{CaCO}_3$  terdekomposisi menjadi  $\text{CaO}$  seperti yang terlihat pada gambar 2. Pada gambar 2 memperlihatkan hasil analisa XRD kulit kerang halus sebelum dan sesudah kalsinasi. Gambar 2 a memperlihatkan mayoritas puncak  $\text{CaO}$  dan mayoritas puncak  $\text{CaCO}_3$  pada gambar 2 b. Hal ini memperlihatkan hampir keseluruhan  $\text{CaCO}_3$  terdekomposisi menjadi  $\text{CaO}$ . Seperti yang terlihat pada reaksi berikut :



Kandungan  $\text{CaCO}_3$  yang masih terdapat pada hasil kalsinasi menurut Muntamah (2011) disebabkan oleh kulit kerang memiliki tiga lapisan yaitu periostrakum yang terdiri atas zat tanduk, prismatic yang merupakan lapisan tebal yang terdiri dari kristal-kristal  $\text{CaCO}_3$  serta nakreas yang merupakan lapisan terdalam tersusun

atas kristal-kristal halus  $\text{CaCO}_3$ . Ketiga lapisan tersebut membentuk cangkang yang sangat keras dan kandungan  $\text{CaCO}_3$  yang sangat banyak sehingga membutuhkan waktu yang lebih lama lebih dari 24 jam untuk mendekomposisi  $\text{CaO}$ .



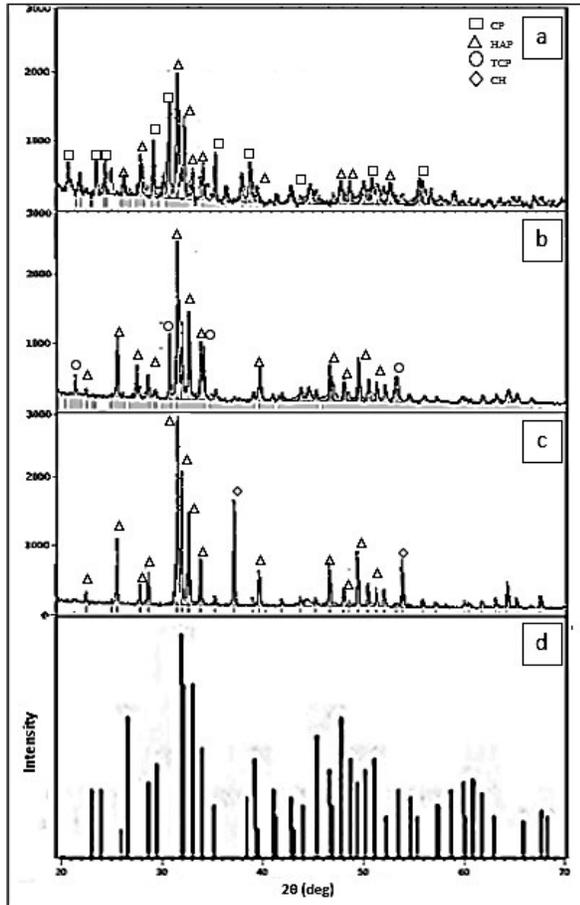
**Gambar 2.** Hasil XRD kulit kerang halus (a) sesudah dan (b) sebelum kalsinasi

$\text{CaO}$  yang dihasilkan dari proses kalsinasi akan menjadi bahan dasar sintesis hidroksiapatit. Kadar  $\text{CaO}$  dalam bahan baku yaitu kulit kerang darah yang telah dikalsinasi diukur dengan menggunakan AAS. Persentase  $\text{CaO}$  yang diperoleh sebesar 76,2% berdasarkan bobot kering.

### 3.2 Pengaruh rasio Ca/P terhadap karakteristik HAP

Untuk mempelajari pengaruh dari rasio Ca/P terhadap karakterisasi hidroksiapatit yang dihasilkan, maka dilakukan dengan merujuk kepada data – data hasil analisa XRD, FTIR dan SEM. Dari hasil analisa XRD memperlihatkan terjadi perubahan intensitas dari puncak – puncak pada difraktogram. Seperti yang diperlihatkan

pada gambar 3 untuk masing – masing sampel yaitu rasio Ca/P 0,67, rasio Ca/P 1,67 dan rasio Ca/P 2,67 memperlihatkan mayoritas puncak yang hadir dalam bentuk hidroksiapatit.



**Gambar 3.** Hasil analisa XRD hidroksiapatit metode hidrotermal rasio (a) Ca/P 0,67 (b) Ca/P 1,67 (c) Ca/P 2,67 (d) XRD hidroksiapatit JCPDS

Puncak hidroksiapatit dari gambar 3 memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dengan No. 09-432 yakni (002), (211) dan (300) yang dapat dilihat pada gambar 4.2 d. Pada rasio Ca/P 0,67 yaitu pada  $2\theta$  25,853°, 31,719° dan 32,847° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Pada rasio 1,67 yaitu pada  $2\theta$  25,853°,

31,740°, dan 32,857° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dan pada rasio 2,67 yaitu pada  $2\theta$  25,879°, 31,739°, dan 32,865° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dimana hkl dengan nilai (002), (211), dan (300) merupakan nilai hkl standar pada hidroksiapatit.

Pada gambar 3 a dengan rasio Ca/P 0,67 terlihat puncak selain hidroksiapatit berupa kalsium piropospat (CP). Pada rasio Ca/P 1,67 yang diperlihatkan pada gambar 3 b terdapat puncak selain hidroksiapatit berupa trikalsium pospat (TCP). Pada gambar 3 c memperlihatkan pengurangan puncak selain hidroksiapatit dan puncak hidroksiapatit yang semakin sempit akibat pengaruh kenaikan rasio Ca/P. Pada gambar 3 d memperlihatkan analisa XRD dari hidroksiapatit standar dari data JCPDS dengan No. 09-432. Dari gambar 3 secara keseluruhan memperlihatkan perbedaan puncak yang semakin menyempit dengan semakin besarnya rasio Ca/P dan memperlihatkan pengurangan *noise* serta meningkatnya intensitas puncak hidroksiapatit dengan semakin bertambahnya rasio Ca/P. Hal ini juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang dan Darvell (2011) dimana peningkatan rasio Ca/P berpengaruh terhadap puncak hidroksiapatit yang semakin jelas dan tinggi. Hasil perhitungan ukuran diameter kristal dengan persamaan *Scherer* dapat dilihat pada Tabel 1.

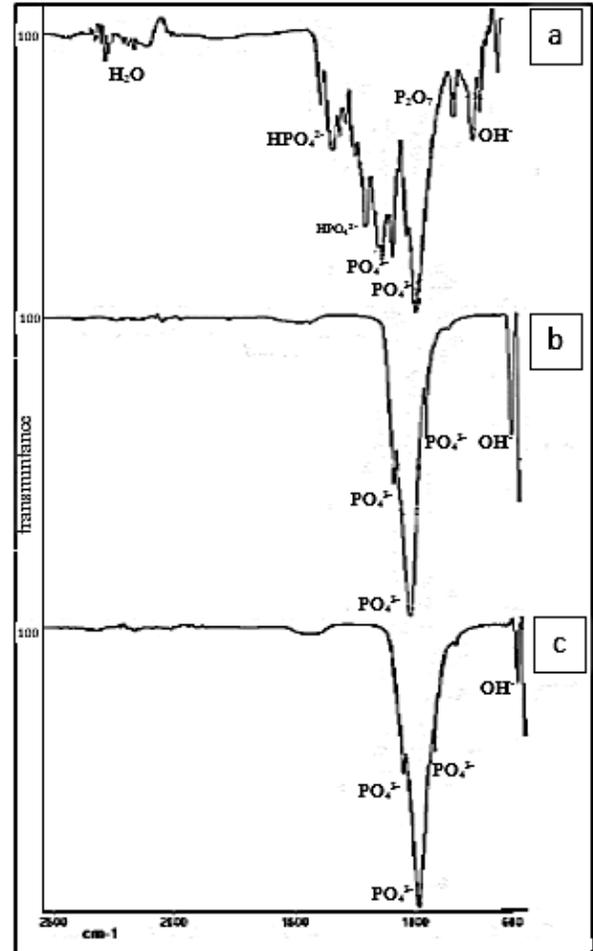
Sampel	Rasio	Ukuran diameter (nm)
B1	0,67	54,38
B2	1,67	52,37
B3	2,67	52,32

**Tabel 1.** Ukuran diameter kristal pada sampel dihitung dengan persamaan *Scherer*

Hasil analisa pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin meningkatnya rasio Ca/P, ukuran diameter kristal yang diperoleh semakin kecil. Semakin tinggi suhu reaksi akan menyebabkan susunan atom dalam sampel semakin teratur sehingga semakin banyak kristal yang terbentuk.

Untuk analisa spektroskopi FTIR juga digunakan pada penelitian ini. FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam bahan. Gugus fungsi yang akan teridentifikasi pada analisa FTIR antara lain  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  dan  $\text{P}_2\text{O}_7$  dalam range 4000 hingga  $600\text{ cm}^{-1}$  seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.4. Menurut Alqap dan Sopyan (2009) gugus  $\text{PO}_4$  muncul pada panjang gelombang 1100 – 1019, 958, 962 dan  $605\text{ cm}^{-1}$  seperti yang diperlihatkan pada gambar 4. Pada sampel dengan rasio 0,67 gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  muncul pada panjang gelombang 1027, dan  $1067\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 4 a. Pada sampel dengan rasio Ca/P 1,67 muncul pada panjang gelombang 962, 1087,  $1023\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 4 b, sedangkan pada sampel rasio dengan Ca/P 2,67 pada panjang gelombang 963, 1024, dan  $1086\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 4 c.

Selain itu, pada gambar 4 juga memperlihatkan gugus selain gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  yaitu gugus  $\text{OH}^-$ . Dimana gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang sekitar 3700 – 2500, 630, dan  $667\text{ cm}^{-1}$  (Alqap dan Sopyan, 2009). Pada sampel dengan rasio 0,67 gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang 683 dan  $612\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 4 a. Pada sampel dengan rasio 1,67 muncul pada panjang gelombang 3572, 3642,  $628\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 4 b, sedangkan pada sampel dengan rasio 2,67 pada panjang gelombang 3643 dan  $630\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 4 c. Kehadiran  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang merupakan gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel (Sadat-shojai, 2009).

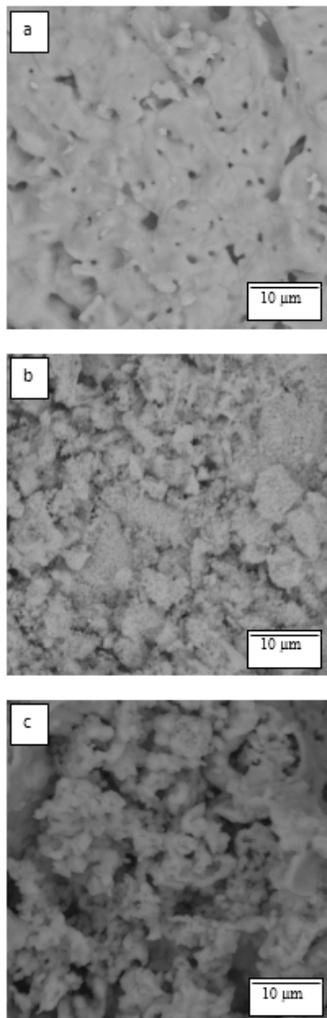


**Gambar 4.** Grafik gugus fungsi hidroksiapatit dengan metode hidrotermal (a) rasio Ca/P 0,67 (b) rasio Ca/P 1,67 (c) rasio Ca/P 2,67

Pada panjang gelombang 1308 dan  $1260\text{ cm}^{-1}$  yang diperlihatkan pada gambar 4 a terdapat gugus  $\text{HPO}_4^{2-}$  yang terkandung pada kristal hidroksiapatit pada sampel dengan rasio 0,67. Gambar 4 juga memperlihatkan adanya gugus pada panjang gelombang 788 dan  $710\text{ cm}^{-1}$  dimana berdasarkan Alqap dan Sopyan (2009) pada merupakan gugus fungsi dari  $\text{P}_2\text{O}_7$ . Hal ini membuktikan terdapatnya fasa kalsium pirofosfat pada sampel dengan rasio 0,67 seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD.

Selain identifikasi fasa kristal dengan analisis XRD dan analisa gugus fungsi

dengan FTIR, sampel juga dikarakterisasi dengan SEM yang digunakan untuk mengetahui morfologi sampel. Hasil foto SEM untuk masing – masing sampel dengan perbesar 7500 kali ditunjukkan pada gambar 5. Dari hasil foto SEM tampak morfologi kristal yang berbeda untuk tiap – tiap sampel. Secara keseluruhan pada gambar 5 memperlihatkan perbedaan yang jelas dari morfologi sampel, menurut Zhang dan Darvell (2011) hal ini disebabkan karena rasio Ca/P merupakan variabel yang berpengaruh terhadap morfologi sampel hidroksiapatit yang dihasilkan.



**Gambar 5.** Hidroksiapatit hasil analisa SEM pada (a) rasio Ca/P 0,67 (b) rasio Ca/P 1,67 dan (c) rasio Ca/P 1,77

Pada sampel dengan rasio 0,67 yang terlihat pada gambar 5 a memiliki ukuran permukaan datar (*plate*), menggumpal dan terdapat pori dipermukaannya dibanding sampel lainnya, hal ini disebabkan oleh adanya senyawa pospat lain yang terdapat pada sampel yaitu kalsium piropospat seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD. Hasil foto SEM untuk sampel dengan rasio Ca/P 1,67 ditunjukkan pada gambar 4.5 b. Dari hasil foto SEM tampak morfologi dengan gumpalan yang lebih kecil dan berbentuk bulat tidak beraturan (*irregular*). Hal ini disebabkan oleh adanya senyawa fosfat lain berupa trikalsium fosfat seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD. Untuk sampel dengan rasio Ca/P 2,67 ditunjukkan pada gambar 4.5 c. Dari hasil foto SEM tampak morfologi dengan butir berbentuk bulat (*sphere*) yang halus dibandingkan sampel lain, tidak menggumpal dan berbentuk hampir seragam. Sesuai dengan pola difraksi sinar X yang menunjukkan bahwa sintesis dengan rasio Ca/P menghasilkan puncak-puncak hidroksiapatit yang lebih banyak dibandingkan sampel lain. Pada penelitian ini dihasilkan yield yang ditunjukkan pada tabel 2 dan diperoleh dari data perhitungan.

No	Rasio Ca/P	Yield (%)
1	0,67	66,80
2	1,67	68,04
3	2,67	77,73

**Tabel 2.** Yield hidroksiapatit hasil sintesis pada variabel rasio ca/P

Berdasarkan data yang diperoleh memperlihatkan pengaruh rasio Ca/P terhadap yield yang dihasilkan. Dimana semakin besar rasio Ca/P maka yield yang

dihasilkan semakin besar. Terlihat pada tabel 2 dimana rasio Ca/P 2,67 memperoleh yield sebesar 77,73%. Akan tetapi rasio Ca/P 2,67 belum menjadi kondisi rasio Ca/P optimum dari sintesis hidroksiapatit pada metode ini.

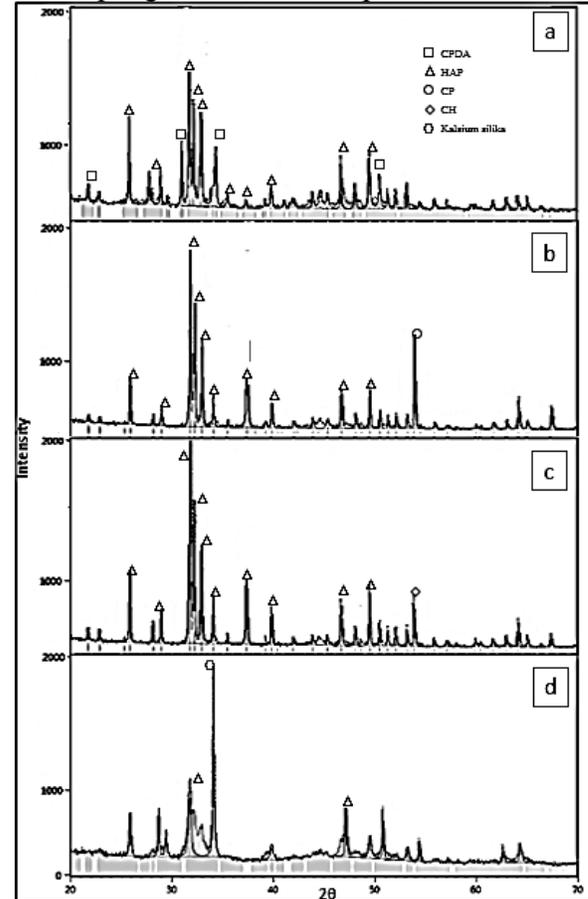
### 3.3 Pengaruh pH terhadap karakteristik HAP

Analisis dari pengaruh pH awal reaksi terhadap sampel hidroksiapatit yang diperoleh juga dilakukan dengan merujuk kepada data – data yang diperoleh dari hasil pengujian XRD, FTIR dan SEM. Pengujian XRD memperlihatkan puncak – puncak grafik yang memperlihatkan kandungan fasa pada sampel. Dari analisa yang dilakukan diketahui bahwa terjadi perubahan intensitas dari puncak – puncak pada difraktogram. Grafik hasil uji XRD untuk sampel masing – masing memperlihatkan mayoritas puncak yang hadir dalam bentuk hidroksiapatit.

Berdasarkan gambar 6 dapat dilihat puncak hidroksiapatit dengan pH awal reaksi 4 yaitu pada  $2\theta$  25,875°, 31,770° dan 32,905° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Pada pH awal reaksi 6 yaitu pada  $2\theta$  25,879°, 31,739°, dan 32,865° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dan pH awal reaksi 9 yaitu pada  $2\theta$  25,879°, 31,739°, dan 32,865° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dimana pada puncak tersebut memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS dengan PDF No. 09-43. Dari grafik XRD yang ditunjukkan pada gambar 6 memperlihatkan puncak tertinggi memiliki nilai hkl (300) sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Suchanek *et al* (1995).

Pada gambar 6 a dengan pH awal 4 terlihat puncak selain hidroksiapatit berupa *dicalcium phosphate anhydrous* (DCPA). Pada rasio pH awal 6 yang diperlihatkan pada gambar 6 b terdapat puncak selain hidroksiapatit berupa Kalsium pirpospat (CP). Pada gambar 6 c memperlihatkan pengurangan puncak selain hidroksiapatit dan

puncak hidroksiapatit yang semakin sempit akibat pengaruh kenaikan pH awal.



**Gambar 6.** XRD hidroksiapatit dengan metode hidrotermal pH awal (a) 4 (b) 6 (c) 9 dan (d) 9 setelah pengeringan sebelum dikalsinasi

Pada gambar 6 d memperlihatkan analisa XRD dari sampel hasil pengeringan sebelum kalsinasi yang terlihat masih melebar, hal ini membuktikan bahwa kalsinasi berfungsi untuk menyempurnakan kristal hidroksiapatit pada sampel. Menurut Suryadi (2011) pelebaran puncak yang disebabkan oleh ukuran kristalin yang masih kecil dan tampak seperti amorf sehingga terjadi pelebaran puncak. Pelebaran puncak ini juga disebabkan oleh adanya kandungan amorf seperti yang terlihat pada gambar 4.6 d berupa kalsium silika. Selain itu berdasarkan analisa XRD dapat ditentukan

diameter kristal sampel menggunakan persamaan Scherrer. Sehingga didapatkan ukuran diameter kristal pada sampel masing – masing pH awal reaksi seperti yang ditunjukkan pada tabel 3.

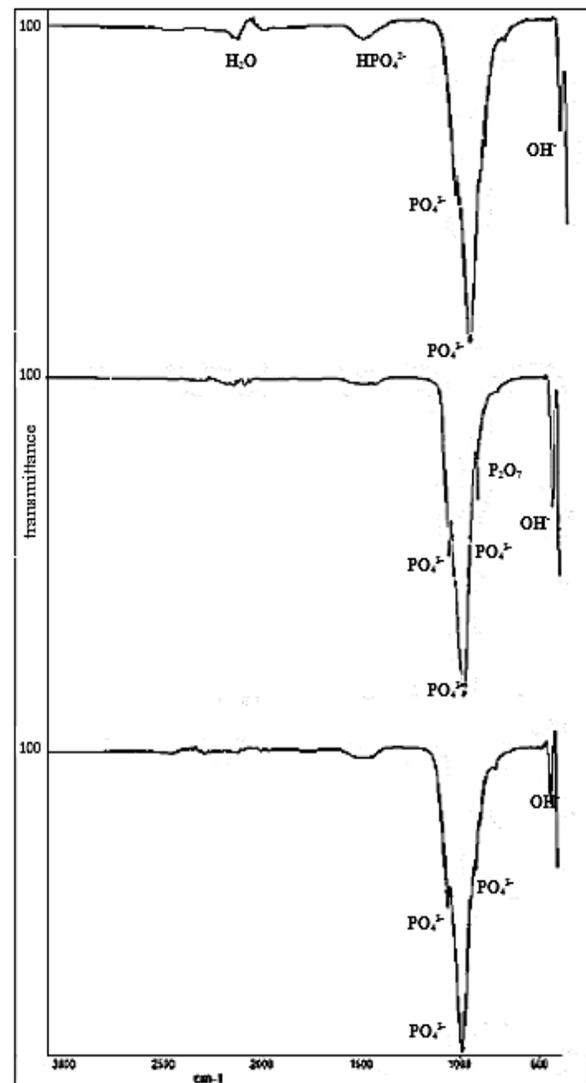
Sampel	pH awal reaksi	Ukuran diameter (nm)
B4	4	62,98
B5	6	62,92
B6	9	52,32

**Tabel 3.** Ukuran diameter kristal pada hidroksiapatit dari variasi pH awal reaksi

Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 yang diperlihatkan pada gambar 7 a gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  muncul pada panjang gelombang 963, 1087, dan 1025  $\text{cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan pH awal reaksi 6 muncul pada panjang gelombang 962, 1087, 1024  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 7 b, sedangkan pada sampel dengan pH awal reaksi 9 pada panjang gelombang 963, 1024, dan 1086  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 7 c.

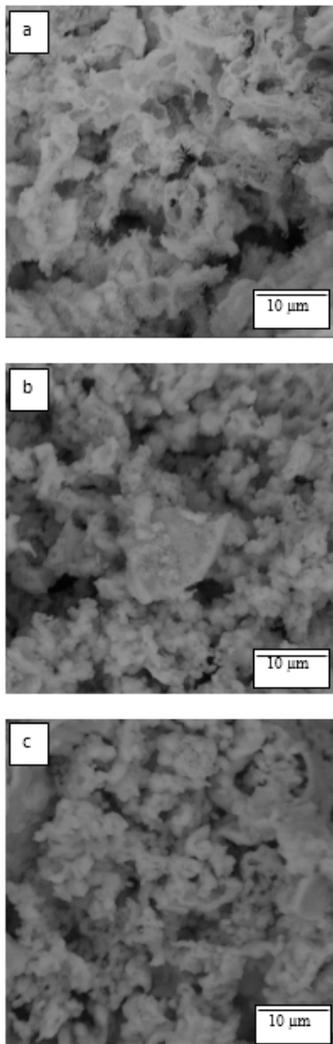
Pada gambar 7 juga memperlihatkan gugus selain gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  yaitu gugus  $\text{OH}^-$ . Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang 630 dan 3643  $\text{cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan pH awal reaksi 6 muncul pada panjang gelombang 3643 dan 631  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 7 b, sedangkan pada sampel dengan pH awal reaksi 9 pada panjang gelombang 3643 dan 630  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 7 c. Kehadiran  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang merupakan gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel (Sadat-shojai, 2009). Lalu ada gugus  $\text{HPO}_4^{2-}$  yang terdapat pada panjang gelombang 1348 pada sampel dengan pH awal reaksi 4 pada gambar 7 a dan 1341  $\text{cm}^{-1}$  pada sampel dengan pH awal reaksi 6 pada gambar 7 b.

Gambar 7 b juga memperlihatkan terdektesinya gugus pada panjang gelombang 798  $\text{cm}^{-1}$  dimana berdasarkan penelitian alqap dan sopyan (2009) pada sekitaran panjang gelombang tersebut terdektesisi gugus fungsi yang merupakan gugus dari  $\text{P}_2\text{O}_7$ , hal ini membuktikan terdapatnya fasa kalsium pirofosfat pada sampel dengan pH awal reaksi 6 seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD.



**Gambar 7.** Grafik gugus fungsi hidroksiapatit hidroksiapatit dengan metode hidrotermal (a) pH awal reaksi 4 (b) pH awal reaksi 6 (c) pH awal reaksi 9

Hasil foto SEM untuk masing – masing sampel dengan perbesar 7500 kali ditunjukkan pada gambar 8. Dari hasil foto SEM secara keseluruhan tampak morfologi sampel yang sangat berbeda untuk tiap sampel. Menurut Shadat-shojai (2012) semakin rendah pH maka semakin rumit bentuk morfologi dari sampel. Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 yang terlihat pada gambar 8 a memiliki bentuk *flake-like*, hal ini disebabkan oleh adanya beberapa senyawa lain berupa CPDA yang terdapat pada sampel seperti yang telah terlihat pada hasil analisa XRD.



**Gambar 8.** Hidroksiapatit hasil analisa SEM pada pH awal reaksi (a) 4 (b) 6 dan (c) pH 9.

Hal ini juga serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Shadat-shojai (2012) dimana pada pH 4 sampel yang dihasilkan memiliki morfologi yang sama. Hasil foto SEM juga menunjukkan bahwa reaksi dengan pH 4 belum menghasilkan hidroksiapatit secara baik. Hasil foto SEM untuk sampel dengan pH awal reaksi 6 yang ditunjukkan pada gambar 8 b, tampak morfologi sampel yang berbentuk bulat tidak beraturan (*irregular*) dan menggumpal. Hal ini disebabkan karena adanya senyawa kalsium fosfat yang lain berupa kalsium pirofosfat. Untuk sampel dengan pH awal reaksi 9 yang ditunjukkan pada gambar 8 c, tampak morfologi sampel berbentuk bulat (*sphere*) dan tidak menggumpal dan terlihat memiliki ukuran yang lebih kecil serta seragam dibandingkan dengan sampel dengan pH awal reaksi 4 dan 6. Menurut Shadat-shojai (2012) kenaikan pH berbanding terbalik dengan ukuran partikel yang akan semakin menurun atau kecil. Pada tabel 4 memperlihatkan pengaruh variabel pH awal reaksi terhadap yield yang dihasilkan. Berdasarkan data yang semakin besar pH awal reaksi maka yield yang dihasilkan semakin besar. Terlihat pada tabel 4 dimana pada pH awal reaksi 9 memperoleh yield sebesar 77,73%. Kenaikan yield pada variasi pH ini dapat disebabkan karena pada pH basa merupakan kondisi yang optimum untuk sintesis hidroksiapatit (Sadat-shojai *et al*, 2012).

No	pH awal reaksi	Yield (%)
1	4	69,17
2	6	70,35
3	9	77,73

**Tabel 4.** Yield hidroksiapatit hasil sintesis pada variabel pH awal reaksi

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini didapatkan kesimpulan yaitu :

1. Kadar CaO dalam bahan baku yaitu kulit kerang darah yang telah dikalsinasi diukur dengan menggunakan AAS dengan persentase CaO yang diperoleh sebesar 76,2% berdasarkan bobot kering.
2. Semakin besar rasio Ca/P maka semakin besar yield yang dihasilkan, yakni pada rasio Ca/P 2,67 diperoleh yield sebesar 77,73%. Dan semakin besar pH awal reaksi maka semakin besar yield yang didapatkan yakni pada pH awal reaksi 9 diperoleh yield sebesar 77,73%.
3. Semakin besar rasio Ca/P maka diameter kristal hidroksiapatit semakin kecil berturut – turut dari rasio Ca/P 0,67, 1,67 dan 2,67 adalah 54,38, 52,37 dan 52,32. Dan diameter kristal hidroksiapatit semakin kecil dengan semakin besarnya pH awal reaksi, berturut – turut dari pH awal reaksi 4, 6 dan 9 adalah 62,98, 62,92 dan 52,32.
4. Dari hasil analisa XRD, semakin besar rasio Ca/P maka tidak ada senyawa fosfat lain yang terbentuk, terlihat pada rasio Ca/P 0,67 dan 1,67 terbentuk senyawa fosfat lain berupa TCP dan CP sedangkan rasio Ca/P 2,67 tidak terdapat senyawa fosfat lain. Dan semakin besar pH awal reaksi maka tidak ada senyawa fosfat lain yang terbentuk, terlihat pH 4 dan 6 terbentuk senyawa fosfat lain berupa DCPA dan CP sedangkan pH 9 tidak terdapat senyawa fosfat lain.
5. Dari analisa FTIR, pada tiap sampel terdapat gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel.
6. Dari hasil analisa SEM, memperlihatkan hasil semakin besar rasio Ca/P dan pH yang digunakan

maka aglomerasi akan semakin berkurang dan ukuran partikel akan semakin kecil.

#### Daftar Pustaka

- Alqap A. S. F., & Sopyan, I. (2009). Low temperature hydrothermal synthesis of calcium phosphate ceramics: effect of excess Ca precursor on phase behaviour. *Indian Journal of Chemistry* 48: 1492-1500.
- 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.
- Awang-Hazmi, A.B.Z., Zuki, M.M., Nurdin, A., Jalila, & Norimah, Y. (2005). Mineral composition of the cokle (Anadara Granosa) shells of west coast of Peninsular Malaysia and it's potential as biomaterial for use in bone repair. *Journal of Animal and Veterinary Advances* 6(5): 591-594.
- Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., & La Torretta, T.M.G. (2002). A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics* 78: 816-824.
- Dahlan, K., Prasetyanti, F., & Sari, Y.W. (2009). Sintesis hidroksiapatit dari cangkang telur menggunakan dry metode. *Jurnal Biofisika* 5(2): 71-78
- Eugene, G., Avvakumov, & Lembit G. K. (2004). Mechanochemical synthesis as a method for the preparation of nanodisperse particles of oxide materials. *Chemistry for Sustainable Development* 12: 287-291.
- Fadli, A., & Sopyan, I. (2012). Floating porous alumina from protein foaming consolidation technique for cell culture application. *Ceramics International* 38: 5287-5291.

- Fahami A., Ebrahimi-Kahrizsangi R., & Nasiri-Tabrizi, B. (2011). Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite/titanium nanocomposite. *Solid State Sciences* 13: 135-141.
- Kembaren, L. (2012). Angka osteoporosis di Indonesia mencemaskan. *Jurnal Nasional*: 11-13.
- Mobasherpur, I., Heshajin, M. S., Kazemzadeh, A., & Zakeri, M. (2007). Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds* 430(1-2): 330-333.
- Muntamah. (2011). Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dari limbah cangkang kerang darah (*Anadara Granosa*, Sp). Skripsi Sarjana. Institut Pertanian Bogor: Bogor.
- Rhee, S.-H. (2002). Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. *Biomaterials* 23(4): 1147-1152.
- Sadat-Shojai, M. (2009). Preparation of hydroxyapatite nanoparticles: comparison between hydrothermal and solvo-treatment process. *Journal of the Iranian chemical society* 6: 386-392.
- Sadat-Shojai, M., Atai, M. & Nodehi, A. (2011). Design of experiments (DOE) for the optimization of hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Brazillian Chemical* 22: 571-582.
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., & Jamshidi, A. (2012). Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles—a taguchi experimental design approach. *Journal of Crystal Growth* 361: 73-84.
- Setiono, L., & Pudjaatmaka, A. H. (1985). *Buku teks analisis anorganik kualitatif makro dan semimikro* 5th ed. Vogel, Longman Group Limited. Jakarta: PT. Kalman Media Pusaka.
- Sopyan, I., Mel, M., Ramesh, S., & Khalid, K. A. (2007). Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. *Science and Technology of Advanced Materials* 8: 116-123
- Suchanek, W., Suda, H., Yashima, M., Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1995). Biocompatible whiskers with controlled morphology and stoichiometry. *Journal of Materilas* 10: 521-529.
- Suryadi. (2011). Sintesis dan karakteristik biomaterial hidroksiapatit dengan proses pengendapan kimia basah. Tesis Magister. Universitas Indonesia: Depok.
- Wu, S.-C., Tsou, H.-K., Hsu, H.-C., & Liou, S.-P. (2013). A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite. *Ceramics International* 39: 8183-8188.
- Wang M. P., & Qi, W. H. (2005). Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 51–57
- Zhang, X., & Vecchio, K. S. (2006). Creation of dense hydroxyapatite (synthetic bone) by hydrothermal conversion of seashells. *Materials Science and Engineering C* 26: 1445-1450.
- Zhang, X., Vecchio, K. S., Massie J. B., Wang m., & Kim, C. W. (2007). Conversion of bulk seashells to biocompatible hydroxyapatite for bone implants. *Acta Biomaterialia* 3: 910–918.
- Zhang, H., & Darvell, B. W. (2011). Morphology and structural characteristics of hydroxyapatite whiskers: effect of the initial Ca concentration, Ca/P ratio and pH. *Acta Biomaterialia* 7: 2960-2968.