

IMPREGNASI LOGAM Co, Cu DAN Ni PADA HIDROKSIAPATIT YANG DISINTESIS DARI KULIT KERANG LOKAN (*Gelonia expansa*)

Nuruzzaman Shiqhi¹, Yelmida A.², Zultiniar²

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
n_shiqhi17@yahoo.com

ABSTRACT

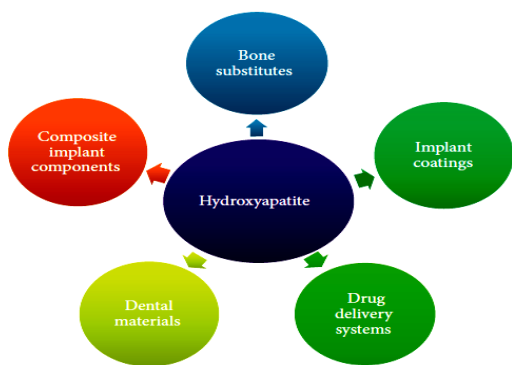
Hydroxyapatite (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) is a compound of calcium phosphate which is the main constituent of the inorganic component of human hard tissue such as bone and teeth. Hydroxyapatite (HAp) is a material used as a bone implant, adsorbents and catalysts. In this study, hydroxyapatite supported Cu catalyst was prepared using wet impregnation method. A series of Cu-HAp catalysts have been prepared by varying the amount of Cu viz., 3, 6 and 12 % w/w. The solutions were dried with stirring 350 rpm at 30 °C for 24 h. The dried samples were kept in oven maintained at 105 °C for a duration of 1 h. Finally, the dried catalyst were calcined at 500 °C for 3 h. The best results of the catalyst Cu-HAp used as the ratio to the metal Co and Ni. Impregnation results were analyzed using FTIR spectrophotometer, Surface Area Analyzer (SAA), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy - Electron Dispersive X-ray (SEM-EDX). Based on the analysis SAA synthesized HAp surface area was 17.753 m²/g, while the metal-HAp most optimal in Cu-HAp (3%) reached 31.138 m²/g, meaning that the increase in surface area reaches 75%. Results of analysis by X-ray diffraction, it shows insignificant different compare to HAp catalyst. Results of elemental analysis by SEM-EDX showed that the metal impregnation process on hydroxyapatite was quite successful. The impregnation process is influenced by stirring, drying and calcination process.

Keywords: calcination, catalyst, hydroxyapatite, impregnation, metals (Cu, Co and Ni)

1. Pendahuluan

Hidroksiapatit (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), salah satu senyawa kalsium fosfat merupakan komponen anorganik utama penyusun jaringan keras manusia seperti tulang dan gigi (Wopenka and Pasteris, 2005; Gergely *et al*, 2010; Elliott *et al*, 2002; Dahlan, 2013). Penggunaan hidroksiapatit sintetis yang paling umum adalah dalam bidang biomedis, seperti pada bedah dan rekonstruksi tulang, sebagai pelapis tulang buatan yang dimasukkan ke dalam tubuh manusia dan akan

memberikan sifat keras dalam jaringan tulang (Gergely *et al*, 2010; Dahlan, 2013). Sebagai keramik biokompatibel (*biocompatible ceramic*) kristal hidroksiapatit sintetis dapat berkontak dengan jaringan tulang (*bone tissue*) karena strukturnya sangat cocok dengan mineral tulang (Mondal *et al*, 2012). Aplikasi HAp dalam bidang biomedis saat ini ditampilkan Gambar 1.



Gambar 1. Aplikasi HAP dalam biomedis
Sumber: Kolmas *et al*, 2014

Kalsium fosfat, khususnya hidroksiapatit, di samping telah digunakan sebagai implan dan pengisi untuk tulang dan gigi, juga telah digunakan untuk proses kromatografi, sebagai *carrier* (pembawa) pada *drug delivery* dan sebagai matrik yang sangat efisien pada proses pemurnian air (Barka *et al*, 2008). Sebagai adsorben untuk berbagai logam alkali tanah dan logam berat seperti Pb, Cd, Cu, Ni, Co, dan Ag, HAp nanopartikel telah sangat banyak digunakan (Chen *et al*, 2010; Liao *et al*, 2010; Zamani *et al*, 2013), akan tetapi untuk pemisahan senyawa organik masih sangat terbatas. Luas permukaan partikel yang besar, menyebabkan HAp sintesis sangat menguntungkan ketika digunakan sebagai adsorben.

Apatit merupakan campuran kalsium dan fosfat, dimana fosfat diketahui dapat meningkatkan kinerja katalis pada reaksi 'hidrotreating'. Di samping itu, beberapa sifat apatit seperti tingkat toksisitasnya yang rendah, luas permukaan yang tinggi, dan materialnya yang stabil secara kimia dan termal menyebabkan apatit sangat cocok digunakan sebagai katalis atau *support catalyst* (katalis penyangga). Hidroksiapatit nanopartikel sangat efektif ketika digunakan sebagai katalis atau katalis penyangga pada berbagai logam-logam transisi. Yaakob *et al*. (2010) melakukan impregnasi logam Ni

terhadap hidroksiapatit yang akan digunakan sebagai katalis pada proses reformasi gliserol untuk menghasilkan gas sintesis (*synthesis gas*) H_2 dan CO_2 . Garcia *et al*. (2012), menggunakan katalis CoMo/Zn-hidroksiapatit untuk reaksi hidrodeshidrogenasi terhadap tiofen. Hashimoto *et al*. (2009), melakukan proses hidroklorinasi komplit terhadap DDT dan turunannya menggunakan katalis Pd dengan penyangga hidroksiapatit nanopartikel.

Pengembangan logam terhadap HAp dilakukan karena HAp mempunyai luas permukaan yang cukup besar, tahan secara kimia dan termal, sehingga diharapkan katalis logam-HAp dapat digunakan pada beberapa reaksi kimia suhu tinggi seperti perengkahan hidrokarbon rantai panjang pada sintesis biofuel. Selain itu logam-HAp juga dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi/esterifikasi minyak nabati pada pembuatan biodiesel.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang diperlukan adalah Hidroksiapatit hasil sintesis kulit kerang lokan, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, aquadest dan gas N_2 .

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas piala 250 mL yang berfungsi sebagai reaktor impregnasi, *hot plate*, *magnetic stirrer*, timbangan analitik, gelas ukur 100 mL, tabung dan regulator gas N_2 dan oven.

Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini antara lain ialah kecepatan pengadukan 350 rpm, waktu impregnasi 24 jam, waktu pengeringan 1 jam, temperatur pengeringan $105^\circ C$. Variabel berubah pada penelitian ini adalah variasi pengembangan logam Cu terhadap Hidroksiapatit yaitu 3%, 6%, 12% b/b, hasil

terbaik dari variasi berat logam Cu yang diimpregnasi pada HAp akan dijadikan sebagai berat untuk logam Co dan Ni yang diimpregnasi pada HAp.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

1. Tahap Impregnasi Logam Co, Cu dan Ni pada Hidroksiapatit

Sintesis katalis logam-HAp dilakukan mengikuti prosedur Buckley *et al*, 2010. Katalis logam dengan penyangga (*support*) HAp dipreparasi menggunakan metode impregnasi basah. Disiapkan seri katalis dengan berat logam yang diimbangkan bervariasi yaitu 3, 6 dan 12% terhadap berat HAp. Selanjutnya disiapkan bubur (*slurry*) dari penyangga sebanyak 5 gram dan logam (Cu, Co dan Ni) dengan berat logam 3, 6, dan 12% terhadap berat HAp dalam gelas piala 250 mL (volume *slurry* $\pm$ 50 mL). Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirer* dengan kecepatan putar 350 rpm selama 24 jam. Pasta yang diperoleh dikeringkan selama 1 jam dalam oven pada suhu 105 °C. Selanjutnya sampel dibiarkan kering diudara selama 24 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi selama 3 jam pada suhu 500 °C (Buckley *et al*, 2010).

2. Tahap Kalsinasi Katalis Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp

Tahap selanjutnya adalah kalsinasi logam-HAp yang bertujuan untuk memodifikasi katalis sehingga logam yang diimbangkan terdistribusi merata. Katalis Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp diaktivasi dengan melakukan proses kalsinasi. Proses ini diawali dengan memasukkan sampel katalis ke dalam *tube* yang sebelumnya telah diisi dengan *porcelain bed* sebagai *heat carrier* dan penyeimbang unggun katalis, diantara *porcelain bed* dengan unggun katalis diselipkan *glasswool*.

Tube ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu 500 °C

selama 3 jam sambil dialirkan gas N₂ sebesar $\pm$ 400 ml/menit, hal ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Wu dkk (2000) serta Bahri dkk (2010) dimana kristalinitas dan pembentukan fasa aktif tertinggi pada katalis NiMo/NZA didapatkan pada waktu kalsinasi 3 jam.

3. Karakterisasi Katalis Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp

Karakterisasi senyawa hasil sintesis dan katalis Co-HAp, Cu-HAp dan Ni-HAp menggunakan beberapa peralatan analisis seperti spektrofotometer FTIR, alat SAA untuk analisis luas permukaan, difraksi sinar-X dan alat SEM-EDX untuk analisis morfologi.

3. Hasil dan Pembahasan

Penggunaan Hidroksiapatit (HAp) sebagai *support catalyst* (katalis penyangga) telah banyak dilakukan. Hal ini dikarenakan HAp memiliki sifat tingkat toksisitasnya yang rendah, luas permukaan yang tinggi, dan materialnya yang stabil secara kimia dan termal. Hidroksiapatit nanopartikel sangat efektif ketika digunakan sebagai katalis atau katalis penyangga pada berbagai logam-logam transisi dengan metode impregnasi. Hal ini telah banyak dilakukan seperti impregnasi logam Ni, Ag₃PO₄ dan vanadium pentoxide pada HAp (Yaakob *et al*, 2010; Buckley *et al*, 2010; Dasireddy, 2012). Proses impregnasi logam Cu, Co dan Ni terhadap hidroksiapatit yang disintesis menggunakan bahan baku kulit kerang lokan menghasilkan katalis Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp. Logam yang diimbangkan sebanyak 3, 6 dan 12% dari berat HAp (Yaakob *et al*, 2010). Kemudian dilanjutkan dengan proses kalsinasi selama 3 jam pada suhu 500 °C (Buckley *et al*, 2010). Hasil impregnasi dianalisis menggunakan difraksi sinar-X dan analisis SEM-EDX. Luas permukaan katalis dianalisis dengan metoda BET.

Surface Area Analyzer (SAA) berfungsi untuk menentukan luas permukaan material,

distribusi pori dari material dan isotherm adsorpsi suatu gas pada suatu bahan. Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa luas permukaan katalis Cu-HAp 3, 6 dan 12% secara berurut-turut yaitu 31,233 m²/g, 31,138 m²/g dan 29,014 m²/g. Luas permukaan katalis yang paling besar terdapat pada pengembangan logam Cu-HAp (6%) yaitu sebesar 31,233 m²/g. Selisih antara luas permukaan katalis Cu-HAp dengan pengembangan Cu 6 dan 3% tidak terlalu besar hanya berkisar 0,095 m²/g. Artinya pengembangan logam Cu 3% adalah yang paling optimal, dikarenakan hanya dengan pengembangan sebesar 3% sudah menghasilkan luas permukaan katalis Cu-HAp yang cukup besar sehingga mengurangi jumlah penggunaan logam yang nantinya akan dapat menurunkan *cost*. Sehingga untuk pengembangan logam Co dan Ni pada HAp dilakukan dengan pengembangan logam sebanyak 3%. Dari analisis luas permukaan dan jenis pori yang dimiliki katalis logam-HAp terlihat terjadi peningkatan luas permukaan katalis yang cukup signifikan terhadap hidroksiapatit. Luas permukaan HAp hasil sintesis 17,753 m²/g, sementara logam-HAp yang paling optimal pada Cu-HAp (3%) mencapai 31,138 m²/g, artinya kenaikan luas permukaan katalis mencapai 75 %.

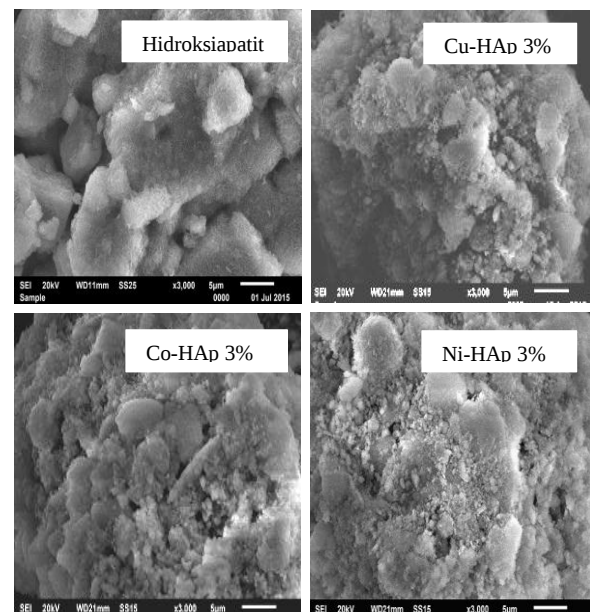
Tabel 1. Hasil analisis luas permukaan dengan metoda BET untuk HA dan logam-HA dari kulit kerang

No	Senyawa	Luas permukaan (m ² /g)	t-plot volume mikropori (cm ³ g ⁻¹)
1	HA (16, 140°C)	17,753	-1,559
2	Ni-HA (3%)	31,138	2,625
3	Ni-HA (6%)	31,233	3,207
4	Ni-HA (12%)	29,014	2,056
5	Co-HA (3%)	25,482	2,267
6	Cu-HA (3%)	26,763	2,750

Hasil analisis dengan difraksi sinar-X memperlihatkan sedikit perbedaan pola

difraksi antara HAp dengan katalis hasil impregnasi. Hasil yang lebih bagus dan jelas terlihat dapat dilihat pada analisa SEM.

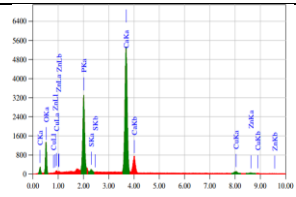
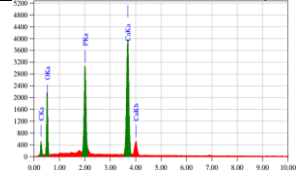
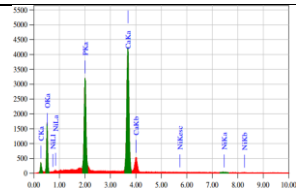
Analisis morfologi dan kandungan unsur katalis Cu-HAp dengan SEM-EDX memperlihatkan pola yang berbeda dari hidroksiapatit hasil sintesis. Perbandingan foto SEM hidroksiapatit hasil sintesis pada suhu 140 °C selama 20 jam dengan katalis Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp 3% pada pembesaran 3000x ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Perbandingan foto SEM HAp hasil sintesis dengan katalis logam-HAp

Dari penampilan foto SEM dan data BET terlihat bahwa ukuran butiran katalis logam-HAp jauh lebih kecil. Ukuran partikel yang lebih kecil menyebabkan luas permukaan katalis logam-HAp lebih luas dibandingkan hidroksiapatit. Analisis unsur atau logam yang diimpregnasi pada HAp dilakukan dengan peralatan EDX. Hasil analisis EDX salah satu katalis ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kandungan unsur dalam katalis Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp 3%

Logam	Element	Mass (%)	Gambar EDX
Cu-HAp 3%	C	17,05	
	O	33,22	
	P	15,48	
	Ca	31,31	
	Cu	2,12	
Co-HAp 3%	C	26,51	
	O	30,55	
	P	15,04	
	Ca	27,89	
Ni-HAp 3%	C	19,22	
	O	33,45	
	P	16,40	
	Ca	30,37	
	Ni	0,56	

Hasil analisis unsur dengan SEM-EDX memperlihatkan bahwa proses impregnasi logam pada hidroksiapatit cukup berhasil, walaupun persentase logam Cu yang terimpreg tidak sempurna. Proses impregnasi dipengaruhi oleh pengadukan, pengeringan dan proses kalsinasi setelah pengeringan. Diduga pada proses kalsinasi yang tidak maksimal, menyebabkan tidak semua logam yang berubah menjadi oksidanya. Sebagai penyangga, HAp telah sangat banyak digunakan pada berbagai reaksi katalitik atau sebagai anti bakterial (Buckley, *et al*, 2010).

Pada analisa EDX untuk Co-HAp, tidak terdeteksi keberadaan logam Co. Hal ini dapat terjadi karena spot pendeteksian tidak tepat mengenai logam Co, sehingga Co tidak terdeteksi. Namun dari foto SEM dan data BET, logam Co yang diimpregnasi terhadap HAp sudah terdeteksi.

4. Kesimpulan

Berdasarkan analisa SSA (*Surface Area Analyzer*) luas permukaan katalis

logam-HAp yang paling terbaik terdapat pada rasio pengembangan logam Cu 3% yaitu sebesar 31,138 m²/g. Luas permukaan hidroksiapatit setelah diimpregnasi dengan logam Cu, Co dan Ni lebih besar daripada luas permukaan hidroksiapatit tanpa impregnasi dengan peningkatan hampir 75%. Analisis morfologi dan kandungan unsur katalis logam-HAp dengan SEM-EDX memperlihatkan pola yang berbeda dari hidroksiapatit hasil sintesis.

Daftar Pustaka

- Bahri, S., Yuri, S.I., Panca, S.U., dan Muhdarina, 2010, *Sintesis dan Karakterisasi Katalis Bimetal Ni-Mo-zeolit untuk Proses Pencairan Langsung Biomasa menjadi Bio-oil*, Makalah Ilmiah, Seminar Nasional Fakultas Teknik-UR, 29-30 Juni, Pekanbaru.
- Barka, N., S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, 2008, *Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite*, Journal of Environmental Sciences 20, 1268–1272.
- Buckley, J.J., A.F. Lee, L. Olivi, K. Wilson, 2010, *Hydroxyapatite supported antibacterial Ag₃PO₄ nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry, 20, 8056–8063.
- Chen, S.B., Y. B. Ma, L. Chen, and K. Xian, 2010, *Adsorption of aqueous Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study*, Geochemical Journal, 44, 233-239.
- Dahlan, K., S.U. Dewi, A. Nurlaila, D. Soejoko, 2012, *Synthesis and Characterization of Calcium Phosphate/Chitosan Composites*, International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS Vol: 12, 01.

- Dasireddy, V., 2012, *Oxidation and Oxidative Dehydrogenation of n-Octane Using V₂O₅ Supported on Hydroxyapatites*, Faculty of Science and Agriculture, University of KwaZulu-Natal, South Africa.
- Elliott, J.C., R. M. Wilson and S.E.P. Dowker, 2002, *Apatite Structures*, JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-ray Analysis, 45.
- Garcia, B., G. Gonzales, F. Ocanto, C. F. Linares, 2012, *CoMo/Zn hydroxyapatite as Catalysts for The Hydrodesulfurization reaction of Thiophene*, Indian Journal of Chemical Technology, 19, 403-408.
- Gergely, G., F. We'ber, I. Luka'cs, A. L. To'th, Z. E. Horva'th, J. Miha'ly, C. Bala'zsi, 2010, *Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell*, Ceramics International, 36, 803–806.
- Hashimoto, N., Y. Takahashi, T. Mizugaki, T.Hara, K. Jitsukawa, S. Shimazu, K. Kaneda, 2010, *Fine Tuning of Pd Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regioselective Quinoline Hydrogenation*, Chemistry Letters 39, 832-834.
- Hien, V.D., D. Q.Huong, P. T.N. Bich, 2010, "Study of The Formation of Porous Hydroxyapatite Ceramics From Corals via Hydrothermal Process", *Journal of Chemistry*, 48, 591 – 596.
- Kolmas, J., Groszyk E., and Kwiatkowska-Różycka D., 2014, *Substituted Hydroxyapatites with Antibacterial Properties*, BioMed Research International Vol.2014, 1-15.
- Liao, D., W. Zheng, X. Li, Q. Yang, X. Yue, L. Guo, G. Zeng, 2010, *Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste*, Journal of Hazardous Materials, 177, 126–130.
- Mondal, S., B. Mondal, A. Dey, S.S. Mukhopadhyay, 2012 *Studies on Processing and Characterization of Hydroxyapatite Biomaterials from Different Bio Wastes*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 11, 55-67.
- Wopenka, T., B. Jill, D. Pasteris, (2005), *A mineralogical perspective on the apatite in bone*, Materials Science and Engineering C, 25, 131–143.
- Wu, An-hsiang, Charle, A., 2000, *Gasoline Upgrade*, United States Patent; US006162352A.
- Yaakob, Z., L. Hakim, M.N.S. Kumar, M. Ismail, W.R.Wan Daud, 2010, *Hydroxyapatite supported Nickel catalyst for hydrogen production*, American Journal Of Scientific And Industrial Research, 1, 122-126.
- Zamani, S., E. Salahi, dan I. Mobasherpour. 2013. *Removal of Nickel from Aqueous Solution by Nano Hydroxyapatite Originated from Persian Gulf Corals*. Research Article. Ceramics Departement. Material and Energy Research Center. Karaj. Iran.