

KONVERSI KORAL LAUT MENJADI HIDROKSIAPATIT DENGAN METODE SONIKASI

Yessy Warastuti, Basril Abbas, dan Nani Suryani

Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi (PAIR) - Badan Tenaga Nuklir Nasional
Jl.Lebak Bulus Raya NO.49, Jakarta 12440

E-mail : warastuti79@gmail.com

Received: 7 Juni 2017; revised: 11 Juni 2017; accepted: 13 September 2017

ABSTRAK

KONVERSI KORAL LAUT MENJADI HIDROKSIAPATIT DENGAN METODE SONIKASI. Sintesis *coralline hydroxyapatite* (CHAp) dari koral laut yang umumnya menggunakan metode basah yaitu hidrotermal yang memerlukan suhu dan tekanan tinggi. Tujuan dari penelitian ini adalah mengkonversi koral laut *Goniopora* sp. menjadi CHAp dengan metode sonikasi pada suhu rendah. *Goniopora* sp. dikalsinasi pada suhu 900 °C selama 3 jam, kemudian direaksikan dengan diammonium hidrogen fosfat [(NH₄)₂HPO₄] dan mono kalium fosfat (KH₂PO₄) dengan waktu sonikasi 6 jam sampai 24 jam pada suhu 60 °C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan fase dari koral menjadi CHAp yang dapat dilihat dari identifikasi pola difraksi sinar-X khas dari hidroksiapatit dengan derajat kristalinitas sebesar 66% untuk CHAp dengan waktu sonikasi 24 jam. Spektrum *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR) menunjukkan puncak serapan khas dari hidroksiapatit yaitu gugus OH pada 3637 cm⁻¹ sampai dengan 3404 cm⁻¹ fosfat (PO₄³⁻) pada 569 cm⁻¹, 603 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, dan 1045 cm⁻¹ serta karbonat (CO₃²⁻) pada 1456 cm⁻¹ dan 873 cm⁻¹. *Carbonated hydroxyapatite* yang terbentuk adalah tipe-B. Rasio Ca/P yang dihasilkan untuk CHAp dengan waktu sonikasi 24 jam adalah 1,7.

Kata kunci : Koral, *Goniopora*, Hidroksiapatit, *Coralline hydroxyapatite*, Sonikasi

ABSTRACT

CONVERSION OF SEA CORAL INTO HYDROXYAPATITE WITH SONICATION METHOD. *Synthesis of coralline hydroxyapatite* (CHAp) of sea coral generally used the wet method, hydrothermal requiring high temperatures and pressures. The purpose of this study was to convert sea coral *Goniopora* sp. become CHAp with sonication methods at low temperatures. *Goniopora* sp. calcined at 900 °C for 3 hours, then reacted with hydrogen diammonium phosphate [(NH₄)₂HPO₄] and monopotassium phosphate (KH₂PO₄) with sonication time of 6 hours to 24 hours at a temperature of 60 °C. The results showed that there had been a change in the phase of coral into a CHAp that can be seen from the identification of the X-ray diffraction pattern characteristic of hydroxyapatite with the degree of crystallinity of 66% for the CHAp with the sonication time of 24 hours. Spectra *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR) showed typical absorption peak of hydroxyapatite which is an OH group at 3637 cm⁻¹ to 3404 cm⁻¹ phosphate (PO₄³⁻) at 569 cm⁻¹, 603 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, and 1045 cm⁻¹ and carbonate (CO₃²⁻) at 1456 cm⁻¹ and 873 cm⁻¹. *Carbonated hydroxyapatite* formed is type-B. The ratio of Ca/P produced to the CHAp with the sonication time of 24 hours is 1.7.

Key words : Coral, *Goniopora*, *Hydroxyapatite*, *Coralline hydroxyapatite*, *Sonication*

PENDAHULUAN

Material yang banyak diperlukan untuk memperbaiki dan meregenerasi tulang adalah senyawa dari garam kalsium fosfat seperti hidroksiapatit. Hidroksiapatit, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ adalah mineral utama penyusun tulang dan gigi. Material pengganti tulang yang tersusun atas hidroksiapatit, telah digunakan secara luas untuk aplikasi biomedis seperti di bidang periodontologi dan ortopedi. Hidroksiapatit digunakan karena memiliki sifat biokompatibilitas, bioaktivitas, osteokonduktif, non toksik dan non imunogenik (Silva *et al.* 2012).

Hidroksiapatit dapat disintesis menggunakan bahan sintesis dan dapat pula diekstraksi dari bahan biologi seperti tulang sapi, sisik ikan, cangkang telur, maupun sumber dari hewan laut atau disebut juga sumber biogenik. Biogenik antara lain bersumber dari koral, sponges, moluska, dan tulang ikan. Sumber biogenik merupakan pilihan yang baik untuk menyintesis biomaterial karena menyerupai jaringan keras pada manusia.

Koral laut berasal dari *family* poritidae memiliki beberapa spesies, diantaranya *Porites*,

Goniopora, *Corallina officinalis*, *Acropora*, dan lain-lain tersusun atas rangka kalsium karbonat (CaCO_3). *Goniopora* paling banyak diteliti karena memiliki kesamaan mikroskopis dengan tulang kanelus. Data dari *Global Marine Aquarium Database (GMAD)* menunjukkan bahwa Indonesia, Fiji, Kepulauan Solomon, dan Tonga memasok lebih dari 95% ekspor koral dan sebesar 71% diekspor oleh Indonesia. *Goniopora* adalah jenis yang paling banyak diekspor setelah *Scleractinia* (Wabnitz *et al.* 2003). Gabungan antara rangka CaCO_3 dan interkoneksi antar pori, menjadikan koral potensial sebagai bahan pengganti tulang (Clarke *et al.* 2011). Penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa koral kurang sesuai untuk beberapa aplikasi biomedis karena tingkat disolusinya lebih cepat dan memiliki kestabilan struktur yang lemah sehingga menimbulkan reaksi inflamasi ketika dijadikan implan (Silva *et al.* 2012; Correlo *et al.* 2011; Yoo, Park, and Lee 2015). Untuk mengatasi keterbatasan tersebut, perlu dilakukan konversi rangka kalsium karbonat pada koral laut menjadi struktur yang lebih stabil yaitu kalsium fosfat sebagai penyusun *coralline hydroxyapatite (CHAp)*.

CHAp cukup efektif dan aman secara klinis jika digunakan sebagai implan substitusi dengan tingkat resorpsi yang lebih lambat (Dinopoulos, Dimitriou, and Giannoudis 2012). Metode konversi koral menjadi *CHAp* yang umum digunakan adalah metode hidrotermal. (Sivakumar *et al.* 1996) melakukan sintesis hidroksiapatit dari *Goniopora* yang berasal dari Teluk Mannar di perairan India Selatan. Koral dikalsinasi pada suhu 900 °C selama 2 jam kemudian dikarakterisasi *XRD*, *FTIR*, dan analisis termal. Hasilnya menunjukkan bahwa koral mengalami perubahan fase menjadi *CHAp*.

Proses hidrotermal termasuk metode basah yang identik dengan reaksi senyawa kimia dalam larutan berair pada suhu tinggi. Suhu yang digunakan berkisar antara 180 °C sampai dengan 250 °C (Xu *et al.* 2001; Akram *et al.* 2014). Metode basah seperti hidrotermal memiliki kelemahan yaitu memerlukan peralatan yang lebih mahal karena dilakukan pada suhu dan tekanan tinggi. Selain itu, kristalinitas dan kemurnian fase dari partikel yang dihasilkan sulit terkontrol (Sadat-Shojai *et al.* 2013). Untuk mengatasi kekurangan tersebut perlu dilakukan metode lain sebagai alternatif metode konversi koral menjadi *CHAp*.

Metode konversi rangka CaCO_3 menjadi *CHAp* pada penelitian ini menggunakan metode sonikasi. Sonikasi menyebabkan peronggaan, dimana terbentuk gelembung udara dalam media air yang dapat merangsang reaktivitas spesies kimia yang terlibat sehingga terjadi reaksi percepatan heterogen antara reaktan padat dan cair secara efektif. Sonikasi merupakan cara yang efektif untuk

menghancurkan partikel menjadi bentuk yang lebih kecil (Hazar Yoruç and Ipek 2012). Metode sonikasi memiliki kelebihan jika dibandingkan dengan metode lain yaitu tidak memerlukan suhu tinggi dan *stabilizer* pada prosesnya sehingga relatif lebih murah, cepat, dan dapat diaplikasikan pada skala besar. Hal tersebut dapat dilihat dari penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh (Gopi *et al.* 2012) yang melakukan sintesis hidroksiapatit nanokomposit menggunakan ultrasonik pada frekuensi 28/35 kHz-150/320 W. Melalui metode sonikasi dihasilkan hidroksiapatit yang homogen dan terdifusi dengan baik.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkonversi koral laut menjadi hidroksiapatit dengan metode sonikasi. Koral dari genus *Goniopora* sp. direaksikan dengan diammonium hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ dan mono kalium fosfat (KH_2PO_4). Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai karakterisasi yang dihasilkan dari konversi koral laut menjadi *CHAp* dengan metode sonikasi.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Pada penelitian ini, digunakan koral laut yaitu jenis *Goniopora* sp. dari *family poratidae* yang diperoleh dari Pusat Penelitian Oseanografi, LIPI. Bahan kimia yang digunakan antara lain diammonium hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, mono kalium fosfat (KH_2PO_4), etanol, amonium molibdat, amonium vanadat, dan asam klorida dari Merck. Sedangkan alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer (FTIR)* Prestige 21 model 8400 S, *Diffractionmeter (XRD)* XD-610, *UV-Vis Spectrophotometer* UV mini-1240, *Scanning Electron Microscope (SEM)* JEOL, JSM-6390, dan Branson-3510 *Ultrasonic* 230 V/355 W - 50/60 kHz.

Metode

Penelitian ini dilakukan di laboratorium kimia PAIR-BATAN. Koral laut *Goniopora* sp. dicuci menggunakan air hangat dan cairan pembersih kemudian dikeringkan di dalam oven. Setelah kering, koral dikalsinasi dengan tanur pada suhu 900 °C selama tiga jam, lalu dihaluskan menjadi serbuk dengan menggunakan mortar. Serbuk koral kemudian dicuci melalui perendaman dengan etanol, lalu dikeringkan.

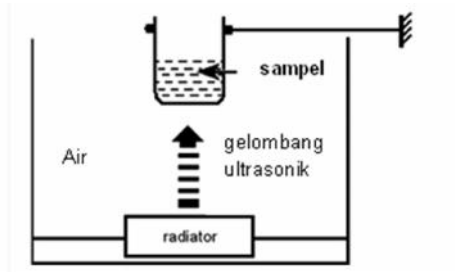
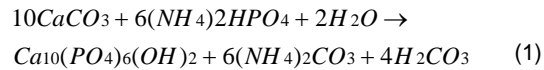
Konversi *Goniopora* sp. menjadi *CHAp* dilakukan dengan metode sonikasi seperti yang dikerjakan oleh (Rouhani, Taghavinia, and Rouhani 2010). Sonikasi dilakukan pada suhu yang lebih tinggi untuk memperoleh hidroksiapatit dengan kristalinitas yang lebih tinggi. Serbuk *Goniopora* tanur direaksikan

dengan diammonium hidrogen fosfat dan mono kalium fosfat dengan perbandingan 3:2:1 dalam alat ultrasonik Bransonic-3510 *Ultrasonic* 230 V/355 W - 50/60 kHz. Campuran tersebut disonikasi dengan variasi waktu 6 jam sampai 24 jam pada suhu 60 °C. Gambar 1 memperlihatkan diagram skema alat ultrasonik seperti yang telah dikerjakan oleh (Han *et al.* 2007).

Karakterisasi sifat fisik *CHAp* yang dilakukan antara lain analisis gugus fungsi dengan *FTIR*, analisis kristalinitas dengan *XRD*, analisis kadar kalsium dengan metode titrimetri, analisis kadar fosfor dengan metode Molibdat-Vanadat menggunakan spektrofotometri UV-Vis, serta analisis morfologi bahan dengan *SEM-EDX*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Konversi koral laut menjadi hidroksiapatit menghasilkan *coralline hydroxyapatite (CHAp)* dengan persamaan reaksi sebagai berikut (Silva *et al.* 2012; Corrello *et al.* 2011; Clara Piccirillo, Manuela M. Pintado 2013) :

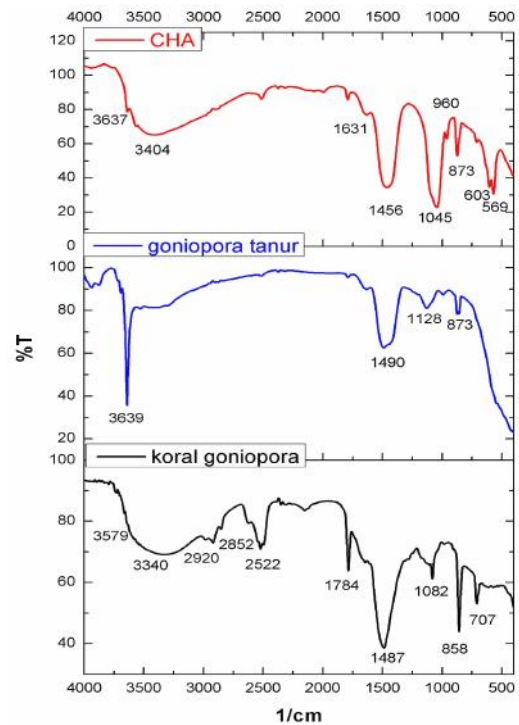


Gambar 1. Diagram skema alat ultrasonik

Larutan KH_2PO_4 yang ditambahkan berperan sebagai *mineralizer* untuk mempercepat proses konversi koral menjadi *CHAp* dan mencegah terbentuknya fase *intermediate*. Aragonit yang merupakan unsur utama penyusun koral, dapat langsung berubah menjadi hidroksiapatit, tanpa melalui fase *intermediate* menjadi kalsit (Xu *et al.* 2001).

Karakterisasi Coralline Hydroxyapatite dengan Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer (FTIR)

Spektrum *FTIR* dari koral *Goniopora* sp., *Goniopora* tanur, dan *CHAp* disajikan pada Gambar 2. Koral laut tersusun dari senyawa kalsium karbonat dengan mineral penyusun utama adalah aragonit. Hal tersebut dapat dilihat dari spektrum koral *Goniopora* sp. yang terbentuk. Puncak serapan vibrasi regang OH



Gambar 2. Spektrum FTIR koral *Goniopora*, *Goniopora* tanur, dan *CHAp*

terlihat di daerah panjang gelombang 3340 cm^{-1} sampai dengan 3579 cm^{-1} dan vibrasi regang C-H pada daerah 2852 cm^{-1} sampai dengan 2920 cm^{-1} .

Selain itu terdapat pula vibrasi regang OH dan C=O dari senyawa karboksilat di daerah 2522 cm^{-1} dan 1784 cm^{-1} . Puncak serapan pada 707 cm^{-1} , 858 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} , dan 1487 cm^{-1} merupakan vibrasi karbonat (CO_3^{2-}) yang khas dari unsur aragonit. Hasil tersebut sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh (Singh *et al.* 2016). Setelah dilakukan proses kalsinasi pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$, puncak serapan vibrasi dari C-H, vibrasi OH dan C=O dari senyawa karboksilat pada daerah 2900 cm^{-1} sampai dengan 1700 cm^{-1} yang semula terdapat pada koral sebelum tanur, menghilang setelah koral ditanur pada suhu tinggi. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kandungan unsur organik yang ada pada koral, hilang karena pemanasan.

Puncak serapan dengan intensitas tajam pada 3639 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi OH terikat (OH pada struktur koral) yang tidak hilang karena pemanasan. Setelah koral direaksikan dengan larutan diammonium hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ dan mono kalium fosfat (KH_2PO_4) dengan metode sonikasi, terjadi konversi *Goniopora* menjadi *CHAp*. Hal tersebut dapat terlihat dari munculnya pita serapan khas dari hidroksiapatit pada panjang gelombang 3637 cm^{-1} sampai dengan 3404 cm^{-1} yang

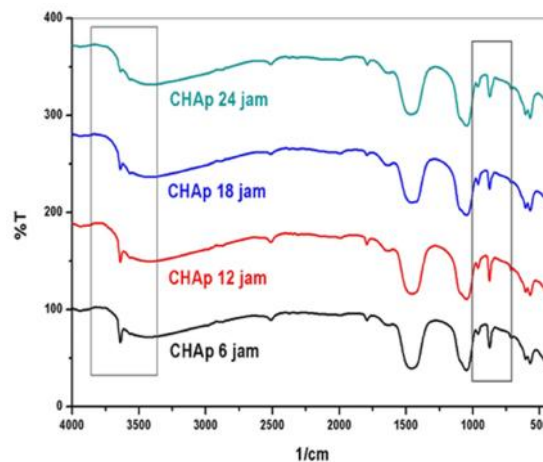
merupakan vibrasi regang OH, dan vibrasi tekuk H-OH pada 1631 cm^{-1} . Vibrasi deformasi fosfat (PO_4^{3-}) pada daerah 569 cm^{-1} dan 603 cm^{-1} serta vibrasi regang fosfat pada 960 cm^{-1} dan 1045 cm^{-1} .

Selain itu, terdapat puncak serapan tajam pada daerah 1456 cm^{-1} dan 873 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi regang dan tekuk C-O dari unsur karbonat (CO_3^{2-}). Spektrum CHAp yang dihasilkan memiliki kesamaan dengan CHAp yang diteliti oleh (Sivakumar *et al.* 1996). Pita serapan karbonat yang spesifik pada panjang gelombang 873 cm^{-1} adalah vibrasi bending/tekuk C-O (ν_2) dan vibrasi regang asimetris C-O (ν_3) pada 1456 cm^{-1} menunjukkan bahwa karbonat yang terbentuk adalah tipe-B, dimana karbonat, CO_3^{2-} mensubstitusi fosfat (PO_4^{3-}) (Ren and Leng 2011). Jika dibandingkan dengan hidroksiapatit yang terbentuk secara stoikiometri, hidroksiapatit dengan unsur karbonat didalamnya menunjukkan sifat osteokonduktivitas dan bioresorbabilitas yang lebih baik, karena lebih mirip dengan komposisi dalam mineral tulang (Kee, Ismail, and Mohd Noor 2013).

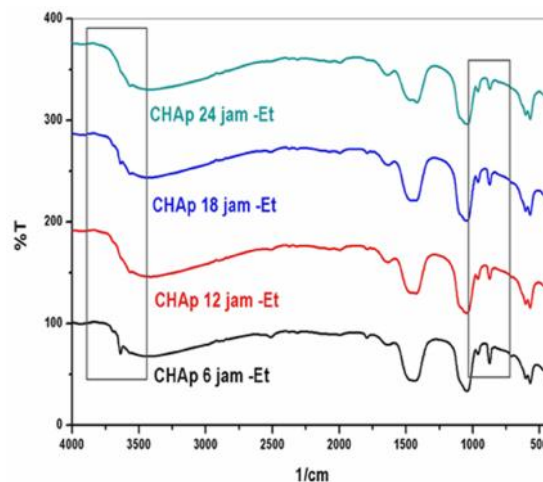
Waktu sonikasi yang dilakukan juga berpengaruh terhadap spektrum FTIR yang dihasilkan. Gambar 3 menunjukkan spektrum FTIR dari CHAp dengan waktu sonikasi 6 jam sampai dengan 24 jam. Terlihat bahwa pita serapan OH di daerah 3637 cm^{-1} yang pada CHAp hasil sonikasi 6 jam terlihat lebih tajam intensitasnya, tetapi seiring dengan bertambahnya waktu sonikasi menjadi semakin kecil. Begitu pula halnya dengan pita serapan karbonat di daerah 873 cm^{-1} , menunjukkan intensitas yang semakin berkurang seiring dengan bertambahnya waktu sonikasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu sonikasi, proses konversi *Goniopora* menjadi CHAp semakin sempurna, yang ditandai dengan adanya perubahan unsur karbonat sebagai penyusun korall berubah atau mensubstitusi OH dan fosfat (Ren and Leng 2011).

Hasil spektrum FTIR dapat dikorelasikan dengan hasil pola difraksi sinar-X yang terbentuk. Proses pencucian *Goniopora* tanur dengan etanol juga berpengaruh terhadap spektrum FTIR CHAp yang dihasilkan (Gambar 4).

Gambar 4 menunjukkan spektrum FTIR CHAp yang diproses dari *goniopora* tanur yang sebelumnya dicuci dengan etanol. Korall yang memiliki struktur berpori, tersusun atas 97% mineral (utamanya CaCO_3) dan 3% oksida besi - magnesium yang tergabung dalam substansi organik. Substansi organik, utamanya terdiri dari protein. Pencucian dengan menggunakan etanol bertujuan untuk membersihkan korall dari substansi organik tersebut (Christopher *et al.* 2012).



Gambar 3. Spektrum FTIR CHAp dengan waktu sonikasi 6 jam sampai dengan 24 jam

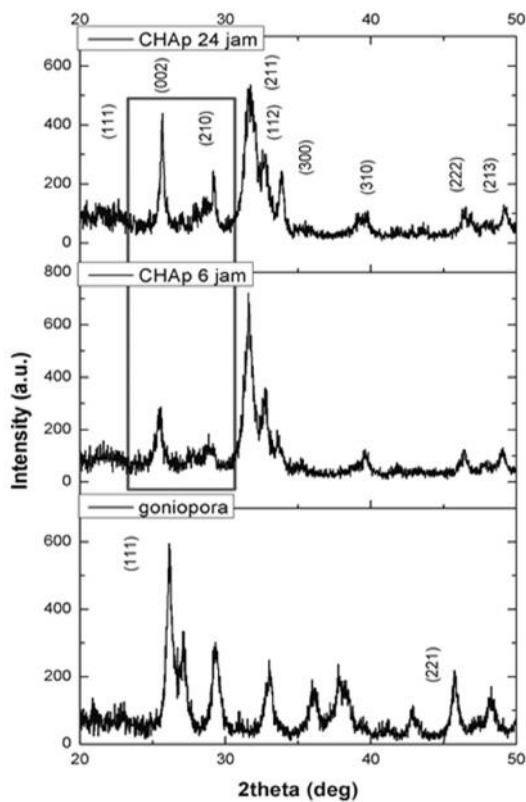


Gambar 4. Spektrum FTIR CHAp dari *Goniopora* cuci etanol dengan waktu sonikasi 6 jam sampai dengan 24 jam

Intensitas spektrum OH di daerah 3637 cm^{-1} pada waktu sonikasi 6 jam terlihat cukup tajam, namun seiring bertambahnya waktu sonikasi intensitasnya menjadi berkurang. Begitu pula halnya dengan intensitas spektrum karbonat di daerah 873 cm^{-1} yang semakin kecil pada waktu sonikasi 24 jam. Terlihat bahwa dengan pencucian etanol, substansi organik dari *goniopora* tanur hilang, sehingga proses konversi *goniopora* menjadi lebih baik.

Karakterisasi Coralline Hydroxyapatite dengan X-Ray Diffraction (XRD)

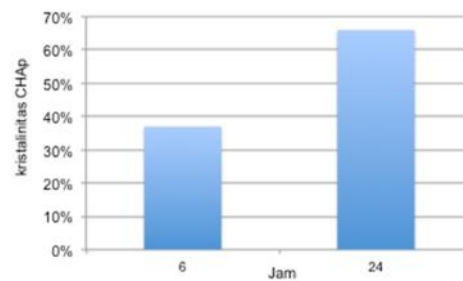
Pola difraksi sinar-X dari *goniopora*, CHAp dengan waktu sonikasi 6 jam dan 24 jam, ditampilkan pada Gambar 5. Pola difraksi sinar-X dari *Goniopora sp.* memperlihatkan kesamaan dengan pola XRD aragonit pada puncak (111) di posisi 26° dan (221) di posisi 52° .



Gambar 5. Pola difraksi sinar-X dari *Goniopora* dan *CHAp* dengan waktu sonikasi 6 dan 24 jam

Selain itu terdapat pula pola *XRD* pada posisi 34° , 36° sampai dengan 38° , dan 46° sampai dengan 48° . Perubahan pola *XRD* pada *CHAp* 6 jam dan *CHAp* 24 jam mengindikasikan terbentuknya fase baru sebagai hasil dari proses konversi melalui sonikasi. Setelah proses konversi, terbentuk pola khas dari *CHAp* pada posisi 26° , 29° , 32° sampai dengan 34° , 40° , dan 46° sampai dengan 54° (Sivakumar *et al.* 1996; Liu, W; Wang, T; Shen, Y; Pan, H; Peng, S; Lu 2013; Murugan and Ramakrishna 2004). Variasi waktu sonikasi berpengaruh pada intensitas puncak yang dihasilkan. Terlihat bahwa pola *XRD* pada puncak (002) dan (210) di posisi 26° sampai dengan 29° , antara waktu sonikasi 6 jam dan 24 jam memiliki perbedaan intensitas. *CHAp* dengan waktu sonikasi 24 jam memiliki intensitas puncak yang lebih tinggi daripada *CHAp* 6 jam yang mengindikasikan bahwa semakin lama waktu sonikasi, derajat kristalinitas *CHAp* semakin bertambah. Hal tersebut dikonfirmasi dengan menghitung derajat kristalinitas *CHAp* menggunakan persamaan yang dikerjakan oleh (Sallam *et al.* 2012) yaitu :

$$X_c = 1 - \frac{[V_{112}/I_{300}]}{I_{300}} \quad (2)$$



Gambar 6. Grafik perubahan kristalinitas terhadap waktu sonikasi

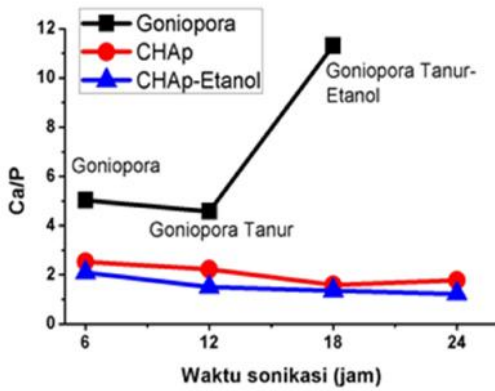
dimana X_c adalah derajat kristalinitas, I_{300} adalah intensitas pada puncak difraksi (300), dan $V_{112/300}$ adalah intensitas pada lembah antara puncak difraksi (112) dan (300). Dari persamaan tersebut diperoleh perbandingan nilai derajat kristalinitas yang disajikan pada Gambar 6.

Dari grafik pada Gambar 6 terlihat bahwa semakin lama waktu sonikasi yang dilakukan dalam proses konversi, semakin besar derajat kristalinitas *CHAp* yang dihasilkan. *CHAp* dengan kristalinitas rendah berada dalam fase amorf yang relatif lebih mudah larut daripada *CHAp* dengan kristalinitas tinggi. Hal tersebut memiliki kekurangan yaitu dapat menyebabkan proses disintegrasi terjadi lebih cepat dan reabsorpsi jika *HAp* dijadikan implan (Assis *et al.* 2005).

Analisis Rasio Kalsium dan Fosfor (Ca/P) dari *Coralline Hydroxyapatite*

Kadar kalsium dari *Goniopora sp.* dan *CHAp* diukur dengan metode titrimetri. Kadar kalsium *Goniopora* sebelum ditanur adalah 35% dan setelah proses tanur 900°C dan dicuci dengan etanol berturut-turut adalah 51% dan 53%. Proses tanur menyebabkan hilangnya unsur organik dari koral, sehingga setelah ditanur, dengan metode penetapan yang sama, kadar kalsium semakin meningkat. Setelah proses konversi dengan larutan diammonium hidrogen fosfat, kadar kalsium dari *CHAp* yang terbentuk semakin berkurang. Kalsium pada CaCO_3 penyusun koral berubah menjadi kalsium Fosfor dari *CHAp* 6 jam sampai dengan 24 jam berada pada kisaran 15% sampai dengan 22%, sedangkan kadar fosfor dari *CHAp*-etanol berkisar 17% sampai dengan 26%. *CHAp* termasuk biomaterial dalam grup kalsium fosfat dengan nilai rasio Ca/P berada pada kisaran 0,5-2. Rasio Ca/P dihitung dengan melakukan perbandingan antara kadar kalsium dan fosfor yang telah didapatkan.

Grafik Ca/P dari *Goniopora* dan *CHAp* disajikan pada Gambar 7. Dari grafik rasio Ca/P terlihat bahwa nilai Ca/P dari sampel *CHAp* bervariasi sesuai dengan waktu sonikasi.



Gambar 7. Grafik rasio Ca/P dari *Goniopora* dan *CHAp*

Nilai Ca/P dari sampel *CHAp* berkisar antara 1,5-2,5 lebih tinggi nilainya daripada rasio Ca/P untuk sampel *CHAp* dari *goniopora* tanur yang dicuci dengan etanol.

Hidroksiapatit yang diproses dari sumber sintetik secara stoikiometri, memiliki nilai rasio Ca/P sebesar 1,67. Tetapi hidroksiapatit yang berasal dari sumber biologi seperti halnya koral yang diproses secara non stoikiometri, memiliki nilai Ca/P yang tidak tepat 1,67.

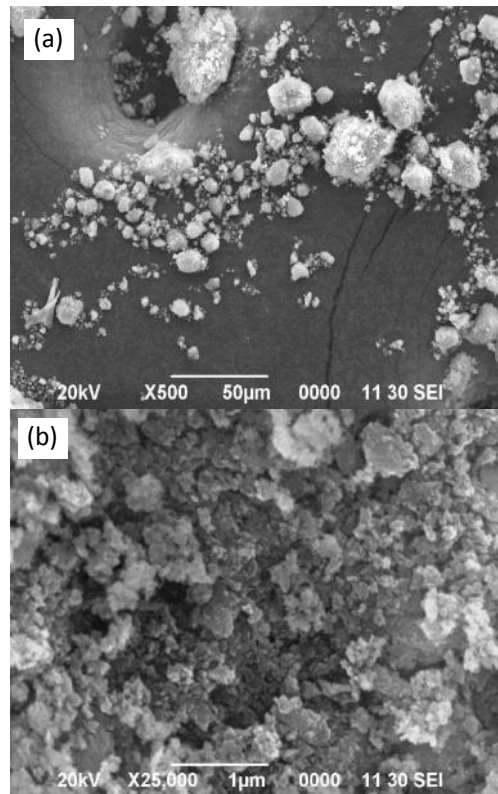
Hal tersebut disebabkan karena pada sumber biologi juga terdapat unsur *trace* elemen/ion selain unsur Ca dan P yang potensial sebagai material pengganti tulang (Akram *et al.* 2014). Rasio Ca/P pada sampel *CHAp* dengan waktu sonikasi 24 jam dihasilkan sebesar 1,7. Nilai tersebut mendekati rasio Ca/P dari hidroksiapatit stoikiometri.

Morfologi Coralline Hydroxyapatite dengan Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX)

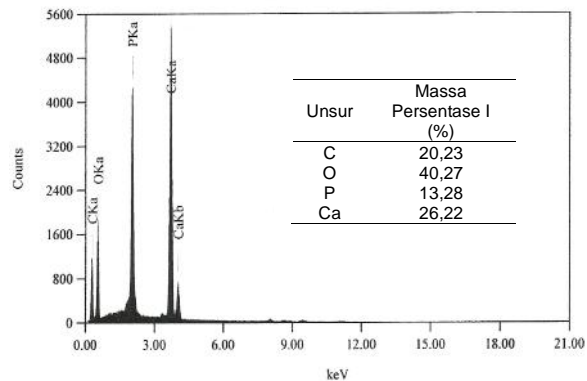
Morfologi dari sampel *CHAp* disajikan pada Gambar 8. Gambar 8 (a) adalah sampel *CHAp* hasil sonikasi 24 jam dengan perbesaran 500 kali. Bentuk dan sebaran serbuk *CHAp* tersebut heterogen dan cenderung terjadi aglomerasi. Hal tersebut sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh (Jamarun *et al.* 2015).

Gambar 8 (b) adalah sampel *CHAp* dengan perbesaran 25.000 kali. Dari gambar terlihat morfologi *CHAp* berbentuk serpihan/*flakes* irregular (tidak rata) dan heterogen dengan ukuran berkisar antara 0,06 μm sampai dengan 0,67 μm . Bentuk *flakes* irregular biasanya dihasilkan dari sintesis hidroksiapatit dengan metode hidrotermal dan sonokimia (Sadat-Shojai *et al.* 2013).

Spektrum *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)* dari sampel *CHAp* 24 jam disajikan pada Gambar 9.



Gambar 8. Foto SEM sampel *CHAp* 24 jam dengan perbesaran (a) 500 kali dan (b) 25.000 kali



Gambar 9. Spektrum EDX sampel *CHAp* 24 jam

Unsur utama penyusun *CHAp* seperti kalsium, fosfor, karbon, dan oksigen dapat teramati melalui spektrum *EDX*. Terlihat bahwa unsur C, O, P, dan Ca berturut-turut memiliki persentase massa 20,23%; 40,27%; 13,28%; dan 26,22%. Unsur karbon (C) dan oksigen (O) yang teramati pada sampel, berhubungan dengan adanya unsur karbonat seperti halnya yang telah dianalisis pada spektrum *FTIR*.

KESIMPULAN

Konversi koral *Goniopora sp.* menjadi *coralline hydroxyapatite (CHAp)* dapat dilakukan dengan metode sonikasi. Perubahan fase pada pola difraksi sinar-X menunjukkan terbentuknya *CHAp* dengan puncak yang khas milik hidroksiapatit pada puncak (211), (112), dan (300) dengan derajat kristalinitas terbesar pada waktu sonikasi 24 jam yaitu 66%. Dari spektrum *FTIR* dan *EDX* terlihat bahwa hidroksiapatit yang terbentuk adalah *carbonated hydroxyapatite* tipe-B, dimana CO_3^{2-} mensubstitusi PO_4^{3-} , dengan rasio Ca/P sebesar 1,7.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada rekan-rekan di Pusat Penelitian Oseanografi LIPI yang telah membantu penulis untuk memperoleh koral *Goniopora sp.* sebagai bahan baku. Ucapan terima kasih juga ditunjukkan kepada rekan-rekan di PSTBM-BATAN yang telah membantu pengujian pola difraksi sinar X.

DAFTAR PUSTAKA

- Akram, M., R. Ahmed, I. Shakir, W. A. W. Ibrahim, and R. Hussain. 2014. "Extracting Hydroxyapatite and Its Precursors from Natural Resources." *Journal of Materials Science* 49 (4): 1461–75. doi:10.1007/s10853-013-7864-x.
- Assis, C. M. D., L. Cristina, D. O. Vercik, M. Luís, M. Vinicius, L. Fook, and A. C. Guastaldi. 2005. "Comparison of Crystallinity between Natural Hydroxyapatite and Synthetic Cp-Ti / HA Coatings" 8 (2): 207–11.
- Christopher, I., R. Dennison, V. Ca, P. M. Wild, V. Ca, D. R. Wilson, V. Ca, and P. A. Cripton. 2012. "(12) Ullsted States Patent: Coral Purification Method and Coral Thus Obtained" 2 (12): 3–8. doi:10.1197/jamia.M1139.Adar.
- Clarke, S. A., P. Walsh, C. A. Maggs, and F. Buchanan. 2011. "Designs from the Deep: Marine Organisms for Bone Tissue Engineering." *Biotechnology Advances* 29 (6). Elsevier Inc.: 610–17. doi:10.1016/j.biotechadv.2011.04.003.
- Correlo, V. M., J. M. Oliveira, J. F. Mano, N. M. Neves, and R. L. Reis. 2011. *Natural Origin Materials for Bone Tissue Engineering - Properties, Processing, and Performance. Principles of Regenerative Medicine*. Second Edi. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-381422-7.10032-X.
- Dinopoulos, H., R. Dimitriou, and P. V. Giannoudis. 2012. "Bone Graft Substitutes: What Are the Options?" *The Surgeon* 10 (4). Elsevier: 230–39. doi:10.1016/j.surge.2012.04.001.
- Gopi, D., M. T. Ansari, E. Shinyjy, and L. Kavitha. 2012. "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Magnetic Hydroxyapatite Nanocomposite Using Ultrasonic Irradiation." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 87. Elsevier B.V.: 245–50. doi:10.1016/j.saa.2011.11.047.
- Han, Y., S. Li, X. Wang, I. Bauer, and M. Yin. 2007. "Sonochemical Preparation of Hydroxyapatite Nanoparticles Stabilized by Glycosaminoglycans." *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (3): 286–90. doi:10.1016/j.ultsonch.2006.06.002.
- Hazar Yoruç, A. B., and Y. Ipek. 2012. "Sonochemical Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles with Different Precursor Reagents." *Acta Physica Polonica A* 121 (1): 230–32.
- Jamarun, N., A. Asril, Z. Azharman, T. P. Sari, and W. Sumatera. 2015. "Research Article Effect of Hydrothermal Temperature on Synthesize of Hydroxyapatite from Limestone through Hydrothermal Method" 7 (6): 832–37.
- Kee, C. C., H. Ismail, and A. F. Mohd Noor. 2013. "Effect of Synthesis Technique and Carbonate Content on the Crystallinity and Morphology of Carbonated Hydroxyapatite." *Journal of Materials Science and Technology* 29 (8): 761–64. doi:10.1016/j.jmst.2013.05.016.
- Liu, W., T. Wang, Y. Shen, H. Pan, S. Peng, and W.W. Lu. 2013. "Strontium Incorporated Coralline Hydroxyapatite for Engineering Bone." *ISRN Biomaterials* 2013: 1–11.
- Murugan, R., and S. Ramakrishna. 2004. "Coupling of Therapeutic Molecules onto Surface Modified Coralline Hydroxyapatite." *Biomaterials* 25 (15): 3073–80. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.09.089.
- Piccirillo, C., M. M. Pintado, and P. M. L. Castro. 2013. *Marine Biomaterials: Characterization, Isolation and Applications*. Edited by Se-Kwon Kim. Boca Raton: CRC Press.
- Ren, F. Z., and Y. Leng. 2011. "Carbonated Apatite, Type-A or Type-B?" *Key Engineering Materials* 493–494: 293–97. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.493-494.293.
- Rouhani, P., N. Taghavinia, and S. Rouhani. 2010. "Rapid Growth of Hydroxyapatite Nanoparticles Using Ultrasonic Irradiation." *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (5). Elsevier B.V.: 853–56. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.01.010.
- Sadat-Shojai, M., M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi. 2013.

- "Synthesis Methods for Nanosized Hydroxyapatite with Diverse Structures." *Acta Biomaterialia* 9 (8). Acta Materialia Inc.: 7591–7621. doi:10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- Sallam, S. M., K. M. Tohami, A. M. Sallam, L. Salem, and F. A. Mohamed. 2012. "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Contain Chromium." *Journal of Biophysical Chemistry* 3 (4): 278–82. doi:10.4236/jbpc.2012.34033.
- Silva, T. H., A. Alves, B. M. Ferreira, J. M. Oliveira, L. L. Reys, R. J. F. Ferreira, R. A. Sousa, S. S. Silva, J. F. Mano, and R. L. Reis. 2012. "Materials of Marine Origin: A Review on Polymers and Ceramics of Biomedical Interest." *International Materials Reviews* 57 (5): 276–306. doi:10.1179/1743280412Y.0000000002
- Singh, M., S. Vinodh Kumar, S. A. Waghmare, and P. D. Sabale. 2016. "Aragonite-Vaterite-Calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th Century CE Lime Plasters of Alampur Group of Temples, India." *Construction and Building Materials* 112: 386–97. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.191
- Sivakumar, M., T. S. Sampath Kumar, K. L. Shantha, and K. Panduranga Rao. 1996. "Development of Hydroxyapatite Derived from Indian Coral." *Biomaterials* 17 (17): 1709–14. doi:10.1016/0142-9612(96)87651-4.
- Wabnitz, C., M. Taylor, E. Green, and T. Razak. 2003. "From Ocean to Aquarium: The Global Trade in Marineornamental Species." *Unep-Wcmc*, 65.
- Xu, Y., D. Wang, L. Yang, and H. Tang. 2001. "Hydrothermal Conversion of Coral into Hydroxyapatite." *Materials Characterization* 47 (2): 83–87. doi:10.1016/S1044-5803(01)00154-1.
- Yoo, Y. W., G. J. Park, and W. K. Lee. 2015. "Surface Modification of Coralline Scaffold for the Improvement of Biocompatibility and Bioactivity of Osteoblast." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry: 33–41. doi:10.1016/j.jiec.2015.07.022.