

SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROKSIAPATIT (HAp) DARI KULIT KERANG DARAH (*Anadara granosa*) DENGAN PROSES HIDROTHERMAL

Mukhlis Khoirudin, Yelmida, dan Zultiniar
Laboratorium Teknik Reaksi Kimia

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Km12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
khoirudimukhlis@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a material that recently used as a filler and coating for bone and teeth implant. It is used as an implant because it has a good bioactive and biocompatible characteristics. HAp synthesis can be made by using material which is rich of CaCO_3 like blood cockle shell (*Anadara granosa*) (98,7 %). In this research, blood cockle shell which has calcium source was synthesized to HAp by hydrothermal process. The size of blood cockle was varied (60, 100, 200 mesh) and reaction duration (16, 20, 24 hours). The outcome of synthesis was characterized by using with FTIR, XRD, SEM-EDX. From FTIR, it showed that hydroxyapatite was formed with the presence of the peak from ion PO_4^{3-} dan OH. The highest peak was obtained from 200 meshes of particle size for 24 hours. XRD results showed the peaks of hydroxyapatite diffraction pattern with HAp standard at angle 2θ is 10.8322° , 21.7774° , 25.9091° , 28.1308° , 34.1252° with JCPDS hydroxyapatite standard. The form of crystal was hexagonal. SEM-EDX showed the morphology size which was $10\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ range and 1,99 in Ca/p ratio.

Keywords: Blood Cockle Shell, Synthesis, Hydroxyapatite, Hydrothermal Method.

1. Pendahuluan

Makin tingginya tingkat kecelakaan yang terjadi di masyarakat berdampak pada makin tinggi pula kebutuhan masyarakat akan biomaterial untuk menggantikan atau memperbaiki organ tubuh atau jaringan yang rusak maupun hilang. Kerusakan atau cacat pada tulang mengakibatkan terganggunya fungsi tersebut sehingga tulang perlu diperbaiki. Dewasa ini, penggunaan biomaterial sebagai tulang implan merupakan salah satu alternatif yang telah banyak dikembangkan. Biomaterial merupakan material yang berfungsi mengembalikan dan meregenerasi jaringan tulang yang rusak [Dahlan, 2013].

Untuk merespons kebutuhan yang tinggi tersebut, maka banyak dilakukan penelitian dalam pengembangan biomaterial ini agar didapatkan biomaterial yang sangat tepat dan berharga murah. Biomaterial yang

banyak digunakan untuk substitusi tulang adalah biokeramik yang merupakan senyawa kalsium fosfat. Hidroksiapatit dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ merupakan salah satu senyawa kalsium fosfat merupakan komponen anorganik utama pada tulang dan gigi [Kohoe dkk, 2008]. Sintesis HAp dapat dilakukan menggunakan bahan baku yang kaya dengan CaCO_3 seperti kulit kerang darah (*Anadara granosa*) (98,7 %).

Tabel 2.1 Komposisi kimia serbuk kulit kerang darah

No	Komponen	Kandungan (% Berat)
1	CaCO ₃	98,7
2	Na	0,9
3	P	0,02
4	Mg	0,05
5	Fe, Cu, Ni, B, Zn, dan Si	0,2

Sumber: [Awang-Hazmi, 2007]

Penelitian tentang hidroksiapatit sudah banyak dilakukan karena aplikasinya yang sangat luas baik sebagai biomaterial untuk implan tulang, filler, sebagai katalis, penukar ion atau adsorben. Selain itu hidroksiapatit dapat mengadsorpsi logam timbal, kobalt, nikel, tembaga, timah, cadmium, dan uranium dengan efisien. Berbagai teknik telah dikembangkan untuk sintesis hidroksiapatit diantaranya adalah metode kering, metode basah, reaksi hidrotermal dan sol gel. Berbagai sumber bahan dasar sintesis hidroksiapatit telah digunakan diantaranya sumber Ca berasal dari tulang sapi, batu gamping dan cangkang telur. Sumber fosfor dalam sintesis hidroksiapatit yang telah digunakan adalah amonium hidrogen fosfat (NH₄)₂HPO₄, asam fosfat (H₃PO₄), fosfor pentaoksida (P₂O₅) [Muntamah, 2011]. Pada penelitian ini menggunakan bahan baku kulit kerang darah sebagai kalsium. Metode yang digunakan adalah metode hidrotermal. Pemilihan metode hidrotermal pada penelitian ini karena proses hidrotermal adalah proses yang sederhana, biaya pengolahan murah dan dapat dilakukan pada temperature rendah [Hien, 2010]. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan, FTIR, XRD, SEM-EDX.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan Baku

Bahan-bahan baku penelitian meliputi kulit kerang darah yang telah halus sebagai sumber kalsium, (NH₄)₂HPO₄ sebagai

sumber fosfat, amoniak digunakan sebagai pengatur pH, dan aquades berfungsi sebagai pelarut.

2.2 Peralatan Utama dan Penunjang

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *furnace* yang berfungsi sebagai alat untuk proses terjadinya kalsinasi dan *vessel hidrotermal* sebagai reaktor tempat terjadinya proses hidrotermal. Peralatan penunjang yang dipakai meliputi lumpang, belender, ayakan, oven, cawan keramik, corong, erlenmeyer, gelas piala, timbangan analitik, kertas saring, dan kertas indikator pH.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

Persiapan bahan baku

Kulit kerang yang didapatkan dicuci dan dikeringkan. Kulit kerang dihaluskan dengan lumpang kemudian dihaluskan kembali dengan belender, selanjutnya diayak sesuai ukuran yang diinginkan. (Variasi ukuran partikel 60, 100, 200 mesh).

Kalsinasi bahan baku

Pada tahap ini kulit kerang yang sudah halus, sesuai dengan ukuran partikel dikalsinasi selama 5 jam menggunakan *furnace* tujuannya adalah untuk mengubah dari CaCO₃ menjadi CaO.

Sintesa HAP dengan metode hidrotermal

Pada tahap ini proses hidrotermal dilakukan dengan menggunakan rasio mol bahan baku kulit kerang (CaO) dengan (NH₄)₂HPO₄ sebesar 1,67.

Berikut tahap-tahap sintesis HAP dengan metode hidrotermal yaitu:

1. 3,035 gr (NH₄)₂HPO₄ dilarutkan dengan aquades membentuk larutan jenuhnya (± 15 ml) kemudian masukan ke dalam vessel hidrotermal.
2. Campurkan 5 gram CaO dari kulit kerang dan aduk sampai bercampur homogen membentuk gel.
3. Atur pH sekitar 11 – 12 menggunakan NH₄OH

4. Proses hidrotermal dengan pemanasan dengan suhu 160°C selama beberapa jam (variasi waktu 16 jam, 20 jam dan 24 jam).
5. Setelah waktu reaksi tercapai, vessel hidrotermal didinginkan secara alami, crude HAp di cuci dengan aquades sampai pH 7 - 8.
6. Keringkan senyawa hasil sintesis di oven pada suhu 110°C sampai beratnya konstan.
7. Lakukan analisa hasil sintesis dengan menggunakan FTIR, SEM, XRD.

2.4 Variabel Penelitian

Variabel penelitian meliputi variabel tetap dan berubah. Variabel tetap adalah temperature pada suhu reaksi hidrotermal 160°C. Sedangkan variabel berubah terdiri dari ukuran partikel (60, 100, 200 mesh) dan lama waktu reaksi (16, 20, 24 jam).

2.5 Karakterisasi HAp Hasil Sintesis

Fourier Transform InfraRed (FTIR)

Fourier Transform InfraRed (FTIR) merupakan sebuah alat yang digunakan untuk mengidentifikasi jenis ikatan kimia dalam senyawa kalsium fosfat. Alatnya yaitu spektroskopi infra merah, radiasi infra merah akan melewati sampel yang akan di analisa. Sebagian dari infra merah tersebut akan diserap (*absorpsi*) dan sebagian lagi akan dipancarkan/diteruskan (*transmitted*) oleh sampel.

X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) berfungsi untuk mengidentifikasi struktur, ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalisasi suatu material melalui puncak-puncak intensitas yang muncul.

Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX)

SEM berfungsi untuk mengetahui morfologi sampel. Morfologi merupakan bentuk atau keadaan permukaan suatu material. Hasil SEM dapat menunjukkan ukuran dan bentuk pori pada sampel. Dan EDX untuk menentukan rasio Ca/p.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Kalsinasi kulit kerang darah (*Anadara granosa*)

Kalsinasi kulit kerang darah (*Anadara granosa*) dilakukan pada suhu 900°C selama 2 jam. Pada tahap ini terjadi reaksi dekomposisi kalsium karbonat (CaCO₃) menjadi kalsium oksida (CaO) seperti terlihat pada persamaan 1.



Proses kalsinasi kulit kerang bertujuan untuk mereduksi senyawa kalsium karbonat dan menghilangkan senyawa organik lainnya. Adanya karbonat dapat mengganggu proses pembentukan kristal HAp [Dahlan dkk, 2013]. Dari analisa gravimeter diperoleh CaO hasil kalsinasi dari 100 gram kulit kerang darah sebesar 43 gram (43%). Kehilangan berat sebagian 57 gram (57%) diperoleh dari CO₂ yang menguap.

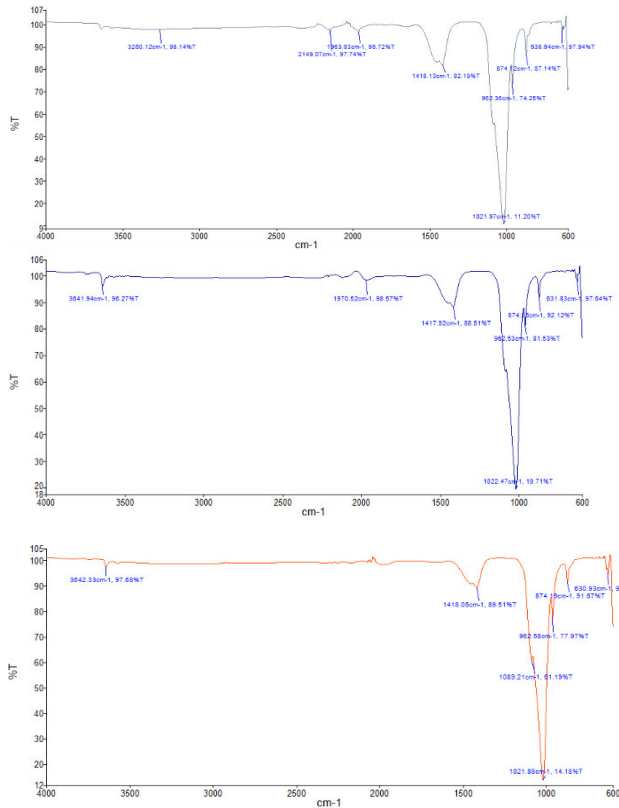
3.2 Sintesis HAp

Sintesis hidroksiapatit dengan kulit kerang darah menggunakan metode hidrotermal pada suhu 160°C. Dengan ukuran partikel 60 mesh, 100 mesh, 200 mesh dan lama reaksi 16 jam, 20 jam 24 jam. Amonium hidrogen fosfat sebanyak = 3,035 gram dimasukkan ke dalam reaktor di tambahkan 5 gram kulit kerang darah dan amoniak 0,5 ml diperoleh rendemen sebanyak 5,7 gram. Data selengkapnya di tampilkan pada lampiran.

3.3 Karakterisasi HAp hasil sintesis FTIR

Karakterisasi dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi HAp. Selain itu karakterisasi dilakukan untuk morfologi, ukuran, bentuk pori dan mengetahui apakah proses sintesis hidroksiapatit dengan metode hidrotermal menghasilkan HAp yang murni. Karakterisasi yang digunakan pada penelitian ini adalah FTIR, XRD dan SEM-EDX.

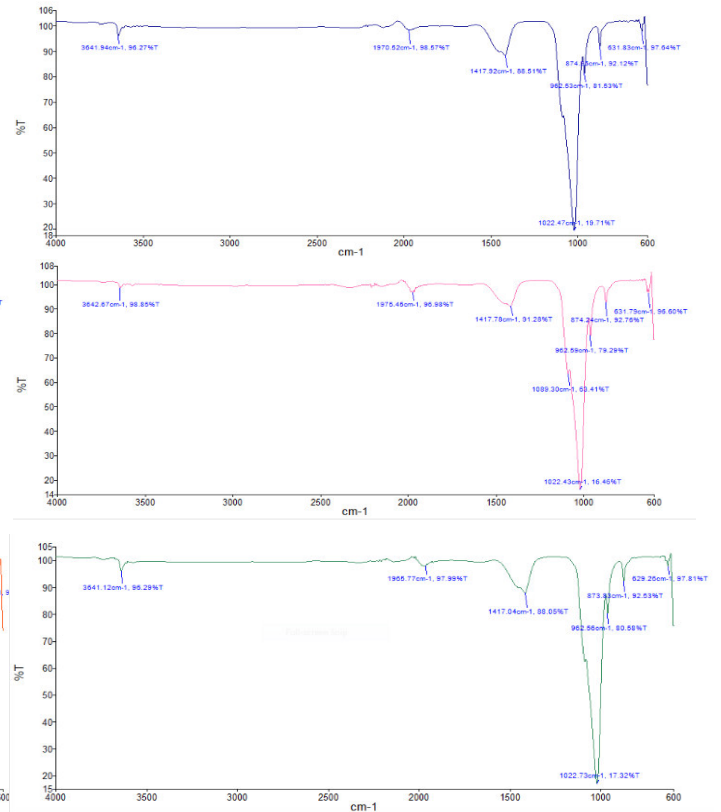
3.4 Kulit kerang darah 60 mesh lama reaksi 16, 20, 24 jam



Gambar 3.4 Spektra FTIR HAP hasil sintesis 60 mesh

Berdasarkan hasil spektra FTIR metode hidrotermal, FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel. Ikatan gugus PO_4^{3-} merupakan intensitas paling tinggi yaitu pada partikel 60 mesh dengan lama reaksi 16 jam, terdeteksi pada bilangan gelombang 87,14; 1021,97; 962,36; 1418,13 dan 1963,83 cm^{-1} . Puncak ini menunjukkan ikatan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dengan vibrasi ulur dan tekuk dari gugus P-O. Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang 3260,12 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dengan vibrasi gugus fungsi H-O-H. Ikatan Ca-O ditunjukkan pada panjang gelombang 2149,70 cm^{-1} .

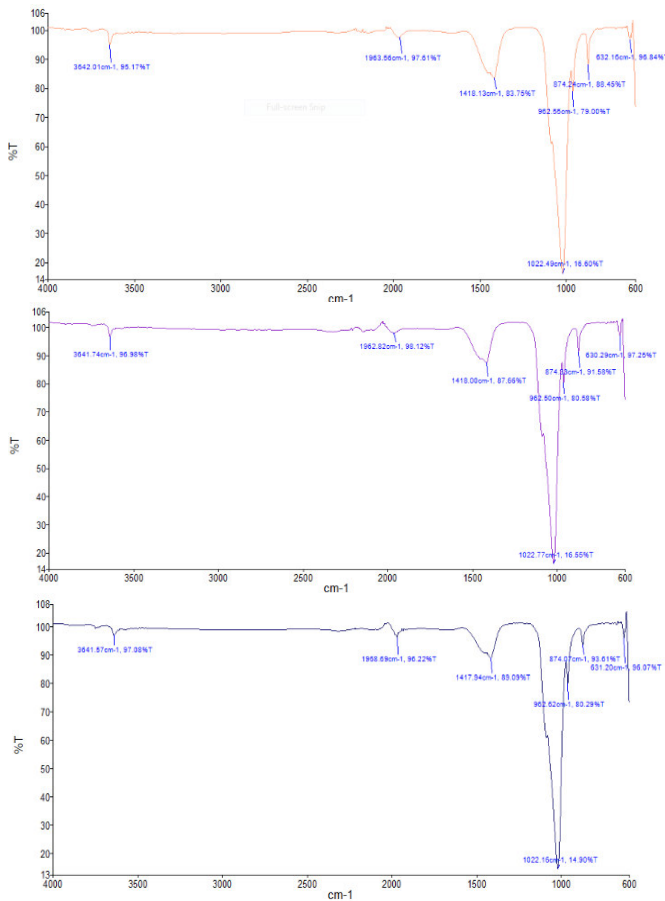
3.5 Kulit kerang darah 100 mesh lama reaksi 16, 20, 24 jam



Gambar 3.5 Spektra FTIR HAP hasil sintesis 100 mesh

Berdasarkan hasil FTIR metode hidrotermal, ikatan gugus PO_4^{3-} merupakan intensitas tertinggi yaitu pada ukuran partikel 100 mesh dengan lama reaksi 24 jam pada bilangan gelombang 92,53; 1022,73; 962,56; 873,83 dan 1417,04 cm^{-1} . Puncak ini menunjukkan ikatan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dengan vibrasi ulur dan tekuk dari gugus P-O. Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang 3641,17 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dengan vibrasi gugus fungsi H-O-H. Ikatan Ca-O ditunjukkan pada panjang gelombang 1965,77 cm^{-1} . menurut penelitian yang dilakukan oleh Suryadi [2011] menyebutkan pada panjang gelombang 962 cm^{-1} juga memperlihatkan gugus pita PO_4^{3-} .

3.6 Kulit kerang darah 200 mesh lama reaksi 16,20, 24 jam

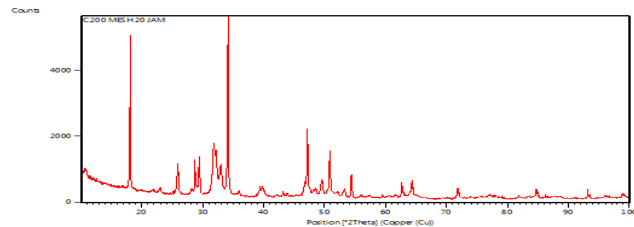


Gambar 3.6 Spektra FTIR HAp hasil sintesis 200 mesh

Berdasarkan hasil FTIR metode hidrotermal, ikatan gugus PO_4^{3-} merupakan intensitas tertinggi yaitu pada ukuran partikel 200 mesh dengan lama reaksi 24 jam terdeteksi pada bilangan gelombang 93,61; 1022,16; 962,62; 874,07 dan 1417,94 cm^{-1} . Puncak ini menunjukkan ikatan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dengan vibrasi ulur dan tekuk dari gugus P-O. Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang 3641,57 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dengan vibrasi gugus fungsi H-O-H. Ikatan Ca-O ditunjukkan pada panjang gelombang 1968,69 cm^{-1} . Menurut [Santoso, 2012] menunjukkan ikatan gugus fosfat PO_4^{3-} vibrasi ulur puncaknya pada 1024,29 cm^{-1} sedangkan PO_4^{3-} vibrasi tekuk muncul pada panjang gelombang 562,77 cm^{-1} . Dengan

membandingkan referensi yang membahas spektrum dari grafik FTIR untuk hidroksiapatit. Didapatkan hasil sintesis dari analisis pada setiap sampel dengan ukuran partikel 60, 100, dan 200 mesh, hasil FTIR menunjukkan bahwa sudah adanya HAp dengan di buktikan adanya ikatan gugus fosfat PO_4^{3-} dan gugus OH.

3.7 Karakterisasi HAp hasil sintesis XRD



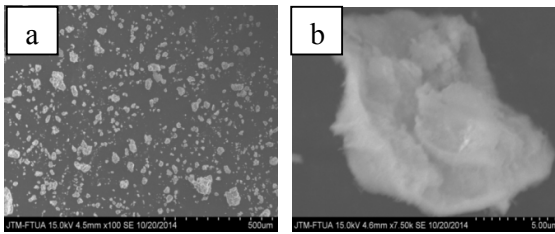
Gambar 3.7 Hasil Analisis XRD

Dari FTIR di ketahui sudah adanya PO_4^{3-} dan OH yang menyatakan sudah adanya HAp. Dan untuk mengetahui derajat kristalisasi HAp melalui puncak-puncak intensitas yang muncul dengan menggunakan XRD. Dari hasil pengujian XRD diperoleh dengan membandingkan intensitas dari puncak-puncak pada difraktogram terukur dengan JCPDS HAp. Gambar hasil uji XRD pada gambar 4.5 pada sampel 200 mesh dengan lama reaksi 20 jam menunjukkan puncak-puncak dengan intensitas tinggi, pada sudut 2θ adalah 10.8322°, 21.7774°, 25.9091°, 28.1308°, 34.1252° ini menunjukkan sudah adanya hidroksiapatit, bahwa hidroksiapatit yang dihasilkan mirip dengan JCPDS HAp.

Hasil HAp yang dihasilkan kemurniannya belum optimum karena masih adanya CaCO_3 dan Ca(OH)_2 didalam hidroksiapatit hasil sintesis. Hidroksiapatit tidak dapat dimurnikan, tetapi untuk mendapatkan HAp yang murni dapat dilakukan dengan memperbaiki prosesnya. Dan kristal yang didapatkan dari hidroksiapatit dengan suhu reaksi 160°C,

ukuran parikel 200 mesh dan lama reaksi 20 jam berupa kristal *hexagonal*.

3.8 Karakterisasi HAP hasil sintesis SEM-EDX



Gambar 3.8 Hasil analisis SEM sampel hidroksiapatit (a.) SEM dengan perbesaran 100 X, (b.) SEM dengan perbesaran 7500 X

Dari XRD di ketahui sudah adanya hidroksiapatit, bahwa hidroksiapatit yang dihasilkan mirip dengan JCPDS HAp dan untuk mengetahui morfologi dan rasio yang di peroleh dari hidroksiapatit dengan menggunakan SEM-EDX. Pada gambar 4.4 menunjukkan morfologi pada sampel hidroksiapatit dengan suhu reaksi 160°C ukuran partikel 200 mesh dan lama reaksi 20 jam. Hasil SEM morfologi dipengaruhi oleh suhu, ukuran partikel dan lama reaksi. Sampel HAp hasil sintesis pada SEM perbesaran 100 X memiliki ukuran morfologi yang berukuran dengan rentang 10µm - 100µm dan SEM perbesaran 7500 X memperlihatkan morfologi permukaan hidroksiapatit. Dan rasio Ca/p HAp diperoleh dengan pengukuran EDX yang dilakukan bersamaan dengan karakterisasi SEM. Nilai rasio Ca/p adalah 1,99 nilai ini lebih besar dari nilai nisbah Ca/p 1,67 hidroksiapatit komersial. Ini disebabkan masih adanya CaO yang memperbesar Ca dalam hasil sintesis tersebut [Muntamah, 2011].

4. Kesimpulan dan Saran

4.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Hasil analisa FTIR, pada ukuran partikel pada kulit kerang yang

semakin kecil dan lama reaksi yang semakin lama menghasilkan intensitas tertinggi yaitu pada ukuran partikel 200 mesh dengan lama reaksi 24 jam terdeteksi pada bilangan gelombang 93,61; 1022,16; 962,62; 874,07 dan 1417,94 cm^{-1} . Puncak ini menunjukkan ikatan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dengan vibrasi ulur dan tekuk dari gugus P-O. Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang 3641,57 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dengan vibrasi gugus fungsi H-O-H. Ikatan Ca-O ditunjukkan pada panjang gelombang 1968,69 cm^{-1} .

2. Hasil analisa SEM, sintesis hidroksiapatit pada kulit kerang darah dengan metode hidrotermal memiliki ukuran morfologi yang berukuran dengan rentang 10µm - 100µm.
3. Rasio Ca/p HAp diperoleh dengan pengukuran EDX yang dilakukan bersamaan dengan karakterisasi SEM. Nilai rasio Ca/p adalah 1,99.
4. Dari hasil analisa XRD, sintesis hidroksiapatit dengan metoda hidrotermal telah diperoleh hidroksiapatit, dengan kemurnian yang belum optimal.
5. Hasil analisa XRD, sintesis hidroksiapatit diperoleh bentuk kristal *hexagonal*. Dan dari hasil difraksi analisa XRD di dapatkan puncak-puncak hidroksiapatit pola difraksi hasil sintesis dengan standar HAp pada sudut 2θ adalah 10.8322°, 25.9091°, 28.1308°, 34.1252° dengan standar JCPDS hidroksiapatit.

4.2 Saran

Pada metode hidrotermal sintesis hidroksiapatit, nilai rasio Ca/p di peroleh 1,99 nilai ini lebih besar dari nilai nisbah Ca/p 1,67 hidroksiapatit komersial. Ini disebabkan masih adanya CaO yang memperbesar Ca dalam hasil sintesis tersebut, sehingga direkomendasikan untuk menaikkan suhu yang lebih tinggi dan menambahkan waktu reaksi yang lebih lama. Hal ini bertujuan untuk mengetahui masih

adanya komponen lain dan menghasilkan hidroksiapatit yang lebih murni.

Daftar Pustaka

- Awang-Hazmi ABZ, Zuki MM, 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. *J Animal and Veterinary Advances* 6(5):591-594.
- Balamurugan A, Michel J, Faure J, Benhayoune H, Wortham L, Sockalingum G, Banchet, Bouthors S, Maquin DL, Balossier G. 2006. Synthesis and Structural Analysis of Sol Gel Derived Stoichiometric Monophasic Hydroxyapatite Ceramics *Silikáty* 50(1):27-31.
- Dahlan, K. Prasetyanti, F. Sari, YW. 2009. Sintesis hidroksiapatit dari cangkang telur menggunakan Dry metode. [*Jurnal Biofisika*] 5(2):71-78.
- Dahlan. K., 2013. Potensi kerang rangka sebagai sumber kalsium dalam sintesis biomaterial substitusi tulang. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*. 2012; 12: 01.
- Dorozhkin, S. V. Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates: *American journal of Biomedical Engineering* 2012,2(3);48-97.
- Kehoe S, 2008. Optimisation of Hydroxyapatite (HAp) for Orthopaedic Application via the Chemical Precipitation Technique [Thesis] School of Mechanical and Manufacturing Engineering Dublin City University.
- Ferraz, M.P, Monteiro, F.J., Manuel, C.M. (2004). *Hydroxyapatite nanoparticles : A review of preparation methodologies. J.App. Biomat.Biomech.* 2, 74-80.
- Hien., 2010. *Study of the formation of porous hydroxyapatite ceramics from corals via hydrothermal process. Journal of Chemistry, vol. 48 (5), P. 591-596, 2010.*
- Muhajir. A., 2009. Studi kandungan logam berat cadmium (Cd) pada kerang darah (*Anadara granosa*) dari beberapa pasar kota malang, [Skripsi].
- Muntamah., 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Darah (*Anadara granosa*, sp), Institut Pertanian Bogor, [Tesis].
- Permada. B., 2013. Kajian Stuktur dan Morfologi Hidroksiapatit yang di Sintesis menggunakan Hidrotermal [Skripsi].
- Rachmania P. A., 2012. Preparasi hidroksiapatit dari tulang sapi dengan metode kombinasi *ultrasonic* dan *spray* [Tesis].
- Sadat-shojai. M. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles: Comparison between hydrothermal and Solvo-Treatment Processes and Colloidal Stability of Produced nanoparticles in a Dilute Experimental Dental Adhesive. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6, 2 2009, 386-392.
- Santos, M. H., Oliveira, M. d., Souza, L. P. d. F., Mansur, H. S. and Vasconcelos, W. L. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Materials Research*, Vol 7, No. 4, 625-630, 2004.
- Santoso., 2012. Preparasi dan aplikasi komposit hidroksiapatit atau kitosan sebagai absorben [Skripsi].
- Saryati, Sulistiyoso G.S., Ari H., Supardi, Puji U., dan Bambang S., 2012. Hidroksiapatit berpori dari kulit kerang, Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN, Tangerang Selatan. [*jurnal Sains Materi Indonesia*].
- Suryadi., 2011. Sintesis dan Karakterisasi biomaterial hidroksiapatit dengan proses pengendapan kimia basah, Universitas Indonesia, Fakultas Teknik, Depok, [Tesis].
- Walendra, Y., 2012. Sintesis dan karakterisasi Hidroksiapatit berpori dari cangkang kerang darah (*Anadara granosa* linn) dengan porogen lilin

lebah, Institut Pertanian Bogor,
Fakultas Matematika dan Ilmu
Pengetahuan Alam, Bogor, [Skripsi].