

The effect of Phosphate Concentration on Ca/P Ratio of Hydroxyapatite from Ceramic Industrial Gypsum Waste

Pengaruh Konsentrasi Fosfat Terhadap Perbandingan Ca/P Hidroksiapatit dari Limbah Gypsum Industri Keramik

Asep Mufti Kurniawan, Sri Hartini, Margareta Novian Cahyanti*

Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Matematika Universitas Kristen Satya Wacana,

*margareta.cahyanti@staff.uksw.edu

Abstract

Gypsum waste has the potential to be made into hydroxyapatite (HAp). In this study synthesis of HAp with hydrothermal method using microwave at temperature of 100 °C was carried out. The purpose of this study was to obtain hydroxyapatite bioceramic compounds from gypsum waste, determine the ratio of Ca/P in obtained HAp and characterizing the obtained HAp. HAp characterization has been carried out using FTIR and XRD. The result showed that 2,5 grams of gypsum powder produced HAp powder yield of 65,61% to 84,43%. Calcium levels are 0,02440 mg/g to 0,03466 mg/g, while phosphate levels are 0,038 mg/g to 0,055 mg/g. The Ca/P ratio are 0,28 to 0,39. FTIR HAp characterization results indicate the presence of phosphate groups (PO_4^{3-}), hydroxyl groups (OH), and Ca-O groups. The ratio of Ca/p and the results of characterization indicated that the yield obtained is Calcium-deficient hydroxyapatite.

Keywords: Gypsum waste, hydroxyapatite, hydrothermal, Ca/P ratio

Abstrak

Limbah gipsum berpotensi untuk disintesis menjadi hidroksiapatit (HAp). Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis HAp dengan metode hidrotermal menggunakan gelombang mikro (*microwave*) pada temperatur 100 °C. Tujuan penelitian ini adalah memperoleh senyawa Hidroksiapatit (HAp) dari limbah gipsum, menentukan rasio kalsium - fosfat dalam HAp dan melakukan karakterisasi HAp. Karakterisasi HAp dilakukan dengan menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) dan XRD (*X-Ray Diffraction*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa 2,5 gram serbuk limbah gipsum menghasilkan *yield* serbuk HAp sebesar 65,51% hingga 84,43%. Kadar kalsium sebesar 0,02440 mg/g hingga 0,03466 mg/g, sedangkan kadar fosfat sebesar 0,038 mg/g hingga 0,055 mg/g. Rasio kalsium – fosfat sebesar 0,28 hingga 0,39. Hasil karakterisasi FTIR HAp menunjukkan adanya gugus fosfat (PO_4^{3-}), gugus hidroksil (OH) dan gugus Ca-O. Rasio Ca/P dan hasil karakterisasi menunjukkan *yield* yang diperoleh adalah *Calcium-deficient hydroxyapatite*.

Kata kunci: Limbah gipsum, hidroksiapatit, hidrotermal, rasio Ca/P

Pendahuluan

Kebutuhan akan biomaterial yang semakin meningkat memicu beragam upaya untuk menemukan sumber alternatif biomaterial yang dapat menggantikan struktur jaringan yang hilang tanpa disertai dengan adanya dampak negatif dan dapat dijangkau oleh lapisan masyarakat. Salah satu bahan yang dikembangkan sebagai biomaterial sintetis adalah biokeramik. Kelebihan biokeramik adalah memiliki biokompatibilitas yang baik dengan sel-sel tubuh dibandingkan dengan biomaterial polimer atau logam (Hench and Ethridge, 1975). Biokeramik tidak bersifat racun, tidak merusak sel dalam tubuh dan umumnya digunakan sebagai pengganti tulang dan penambal gigi. Salah satu biokeramik yang banyak dikenal adalah hidroksiapatit. Hidroksiapatit (HAp) merupakan fase kristal dari senyawa kalsium fosfat yang paling stabil.

Hidroksiapatit telah dipergunakan secara luas dalam bidang kedokteran dan kedokteran gigi sebagai bahan substitusi tulang, hal ini karena kandungan mayoritas tulang/gigi adalah hidroksiapatit (HAp). Dunia kedokteran Indonesia telah mengaplikasikan HAp, tetapi HAp yang ada di Indonesia masih

impor, padahal sangat berpotensi memproduksi sendiri HAp (Sedyono, 2008).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, sebagian besar HAp telah disintesis dari bahan organik, seperti cangkang telur dan kerang (Amrina, 2008; Prasetyanti, 2008; Balgies *et al*, 2011). Adapun industri keramik menggunakan gipsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sebagai bahan cetakan yang memiliki masa pakai terbatas dan tidak digunakan kembali setelah masa pakai habis. Hal ini menyebabkan dihasilkannya limbah secara berkala dalam jumlah yang besar. Limbah ini sulit terurai karena merupakan padatan yang mengeras setelah proses pemanasan tinggi. Pada penelitian ini akan digunakan limbah gipsum yang dihasilkan oleh industri keramik sebagai sumber kalsium dalam pembentukan HAp.

Adapun metode sintesis yang digunakan yaitu metode hidrotermal. Menurut Kalita *et al.*, (2010), sintesis hidroksiapatit dengan gelombang mikro (*microwave*) memiliki beberapa kelebihan yaitu waktu sintesis yang lebih singkat, pemanasan yang teratur, reaksi yang cepat, mudah diproduksi, distribusi partikel yang miring,

The effect of Phosphate Concentration on Ca/P Ratio of Hydroxyapatite from Ceramic Industrial Gypsum Waste

memiliki hasil tinggi, kemurnian tinggi dan transformasi energi yang efisien dan melalui pemanasan yang merata.

Metode Penelitian

Bahan dan Piranti

Limbah gipsum diperoleh dari industri keramik di daerah Ampel, Boyolali. Bahan kimia yang digunakan antara lain *ammonium dihydrogen phosphate* (ADP), amonium molibdat, H_2SO_4 , asam askorbat, HNO_3 , HCl pekat dan aquades. Perbandingan yang digunakan yaitu limbah gipsum. Semua bahan kimia yang digunakan berderajat PA (*Pro-Analysis*) diperoleh dari E-Merck, (Germany).

Piranti yang digunakan antara lain mortar dan pestle, kertas saring, pH meter (Hanna Instrument 9812), oven, *microwave* (Sharp IEC 60705), Spektrofotometer UV-Vis (Hach DR/EL 2700), *Atomic Absorption Spectrometer* (AAS) (AA-7000), *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) (Shimadzu IRPrestige-21) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) (Bruker Advance 8), neraca analitik dengan ketelitian 0,01 g (Ohaus TAJ601), neraca analitik dengan ketelitian 0,1 mg (Ohaus PA214), *furnace* (Vulcan A-550), serta seperangkat piranti gelas.

Preparasi Sampel

Limbah gipsum yang diperoleh dicuci dengan bersih menggunakan air mengalir untuk menghilangkan tanah serta kotoran yang menempel. Gipsum yang sudah dicuci, dikeringkan di tempat yang terkena sinar matahari langsung sampai kering. Kemudian gipsum dihancurkan dan dihaluskan dengan menggunakan lumpang dan alu, lalu diayak sehingga diperoleh serbuk gipsum. Serbuk gipsum dioven selama kurang lebih 24 jam, agar serbuk gipsum bebas dari air.

Sintesis Hidroksiapatit

Metode sintesis mengacu pada Sedyono dan Tontowi (2008). ADP ditimbang dengan menggunakan neraca analitik untuk membuat larutan dengan konsentrasi 0,15 M; 0,3 M; 0,45 M; 0,60 M dan 0,75 M. Serbuk gipsum ditimbang sebanyak 2,5 gr serbuk dan dicampurkan dengan 20 ml larutan ADP. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam *microwave* dan dipanaskan pada suhu 100 °C atau pada level 1.0 P, selama 10 menit. Campuran kemudian dicuci menggunakan aquades dan disaring menggunakan kertas saring, dilakukan beberapa kali hingga diperoleh air cucian dengan pH netral. Serbuk kemudian dikeringkan

menggunakan oven dengan suhu 40 ° C selama 4 jam.

Penentuan Kadar Fosfat Metode Spektrofotometer UV-Vis

(Badan Standard Nasional Indonesia, 2005) dan (Doolittle, 2014)

Pembuatan Reagen Amonium Molibdat / Reagen PB

Amonium molibdat ditimbang sebanyak 1,5 g dan dilarutkan dalam 30 mL akuades, dipanaskan pada suhu 60°C. Campuran kemudian disaring dan didinginkan. Sebanyak 3,42 mL H₂SO₄ pekat ditambahkan dan digenapkan hingga 100 mL dengan akuades.

Pembuatan Reagen Asam Askorbat / Reagen PC

Asam askorbat ditimbang sebanyak 0,1g dan dilarutkan dalam 25 mL akuades.

Pembuatan Kurva Standard Fosfat

Larutan standard diambil sebanyak 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 mL, masing-masing ditambahkan akuades agar totalnya menjadi 2 mL, ditambahkan 1 mL reagen amonium molibdat / reagen PB dan 0,4 reagen asam askorbat / reagen PC, lalu diinkubasi selama 15 menit,

diukur absorbansinya pada panjang gelombang 650 nm.

Penentuan Kadar Fosfat

HAp ditimbang sebanyak 2,5 g dan dilarutkan dalam 25 mL larutan campuran HNO₃ : H₂O₂ (7:3) (v/v), lalu dipanaskan pada air mendidih, dinginkan pada suhu ruang. Diambil 5 mL larutan sampel, ditambahkan reagen PB ditambahkan sebanyak 5 mL dan ditambahkan beberapa tetes reagen PC. Diinkubasi selama 15 menit dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 650 nm.

Penentuan Kadar Kalsium Metode AAS (Fitri, 2014)

Sebanyak 1 g HAp dilarutkan dalam 10 ml HCl pekat. Sampel diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 422,7 nm.

Karakterisasi Hidroksiapatit (Sedyono dan Tontowi, 2008)

Karakterisasi HAp dilakukan dengan menggunakan FTIR dan XRD. Dilakukan analisa FTIR terhadap 2 perlakuan yang optimal dengan limbah gipsium tanpa perlakuan sebagai pembanding. Hidroksiapatit yang diperoleh dibandingkan dengan Spektra XRD dari hidroksiapatit standard

(JCPDS 9-0432) (Alexopoulou *et al.*, 2015).

Analisis Data (Steel dan Toorie, 1995)

Data hasil sintesis HAp dianalisis menggunakan Rancangan Acak Kelompok (RAK) dengan 5 perlakuan dan 5 ulangan. Sebagai perlakuan adalah variasi konsentrasi *Ammonium Dihydrogen Phosphate* (ADP) 0,15 M; 0,3 M; 0,45 M; 0,60 M;

0,75 M; dan sebagai kelompok adalah waktu analisis.

Hasil Dan Pembahasan

Sintesis Hidroksiapatit (HAp)

Hasil Sintesis 2,5 gram serbuk gipsum dengan 20 mL *ammonium dihydrogen fosfat* (ADP) antar berbagai konsentrasi pelarut diperoleh hasil rata-rata *yield* serbuk HAp berkisar antara 65,51% hingga 84,43% (w/w) (Tabel 1).

Tabel 1. Rataan *Yield* (%) Serbuk HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut

Perlakuan	Konsentrasi Pelarut ADP (M)				
	0,15	0,3	0,45	0,60	0,75
Rata-Rata	65,51	70,32	74,82	84,43	83,78
±SE	±0,02	±0,01	±0,04	±0,04	±0,77

Keterangan : SE = Kesalahan Baku Taksiran. Keterangan ini juga berlaku untuk Tabel 2, Tabel 3, dan Tabel 4.

Tabel 1 menunjukkan bahwa *yield* mengalami kenaikan sesuai peningkatan konsentrasi pelarut dan paling besar pada konsentrasi 0,60 M. Hal ini sesuai dengan penelitian Kalita *et al.*, (2010), bahwa sintesis dengan *microwave* memiliki *yield* relatif tinggi. Sintesis dengan pemanasan *microwave* merupakan proses Sintesis tanpa menghasilkan produk padatan sampingan. Pemanasan *microwave* berbeda dari pemanasan konvensional, dengan cara, bahwa panas dihasilkan secara internal di dalam material bukan

berasal dari sumber pemanas eksternal dan transfer radiasi selanjutnya. Pembentukan HAp terjadi dalam suasana basa dengan sejumlah asam dan sejumlah molekul air.

Pengukuran Kadar Kalsium Serbuk HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut

Kadar Kalsium serbuk HAp antar berbagai konsentrasi pelarut berkisar antara 0,1220 hingga 0,1733 mg/g (Tabel 2).

Tabel 2. Hasil Pengukuran Rataan Kadar Kalsium (mg/g) Serbuk HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut

Perlakuan	Konsentrasi Pelarut ADP (M)				
	0,15	0,3	0,45	0,60	0,75
Rata-Rata	0,1220	0,1425	0,1733	0,1731	0,1573
±SE	±0,0008	±0,0020	±0,0020	±0,0004	±0,0022

Pengukuran Kadar Fosfat Serbuk HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut

antara 0,382 hingga 0,555 mg/g (Tabel 3).

Kadar Fosfat serbuk HAp antar berbagai konsentrasi pelarut berkisar

Tabel 3. Rataan Kadar Fosfat (mg/g) Serbuk HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut

Perlakuan	Konsentrasi Pelarut ADP (M)				
	0,15	0,3	0,45	0,60	0,75
Rata-Rata	0,382	0,387	0,440	0,479	0,555
±SE	±0,0003	±0,0004	±0,0005	±0,0010	±0,0055

Penentuan Kadar Ca/P

Rasio Kadar Ca/P HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut berkisar antara 0,28 hingga 0,39. (Tabel 4.)

Tabel 4 menunjukkan bahwa Nilai rasio Ca/P yang diperoleh untuk HAp dari limbah gipsum adalah ≤ 1 yaitu 0,28 hingga 0,39. Nilai rasio Ca/P yang paling tinggi diperoleh pada konsentrasi ADP 0,45 M yaitu 0,39 . Nilai rasio Ca/P dari HAp hasil Sintesis belum memenuhi nilai rasio Ca/P ideal untuk HAp murni yaitu 1,67. Hidroksiapatit dengan kadar Ca/P $< 0,7$ disebut *Calcium-deficient hydroxyapatite* (Ramalingam *et al.*,

2012). HAp dengan Nilai rasio Ca/P paling tinggi akan digunakan untuk Analisa FTIR dan XRD.

Karakterisasi FTIR dan XRD HAp

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi HAp. Karakterisasi yang digunakan adalah karakterisasi FTIR dan XRD. Hasil pengukuran sampel HAp menggunakan FTIR ditampilkan pada **Tabel 5** dan **Gambar 1**.

The effect of Phosphate Concentration on Ca/P Ratio of Hydroxyapatite from Ceramic Industrial Gypsum Waste

Tabel 4. Rasio Kadar Ca/P Serbuk HAp Antar Berbagai Konsentrasi Pelarut

Perlakuan	Konsentrasi Pelarut ADP (M)				
	0,15	0,3	0,45	0,60	0,75
Rata-Rata	0,32	0,37	0,39	0,36	0,28
±SE	±0,002	±0,005	±0,005	±0,001	±0,004
W= 0,033	(b)	(cd)	(d)	(b)	(a)

Keterangan : SE = Kesalahan Baku Taksiran.

W= BNJ 5%.

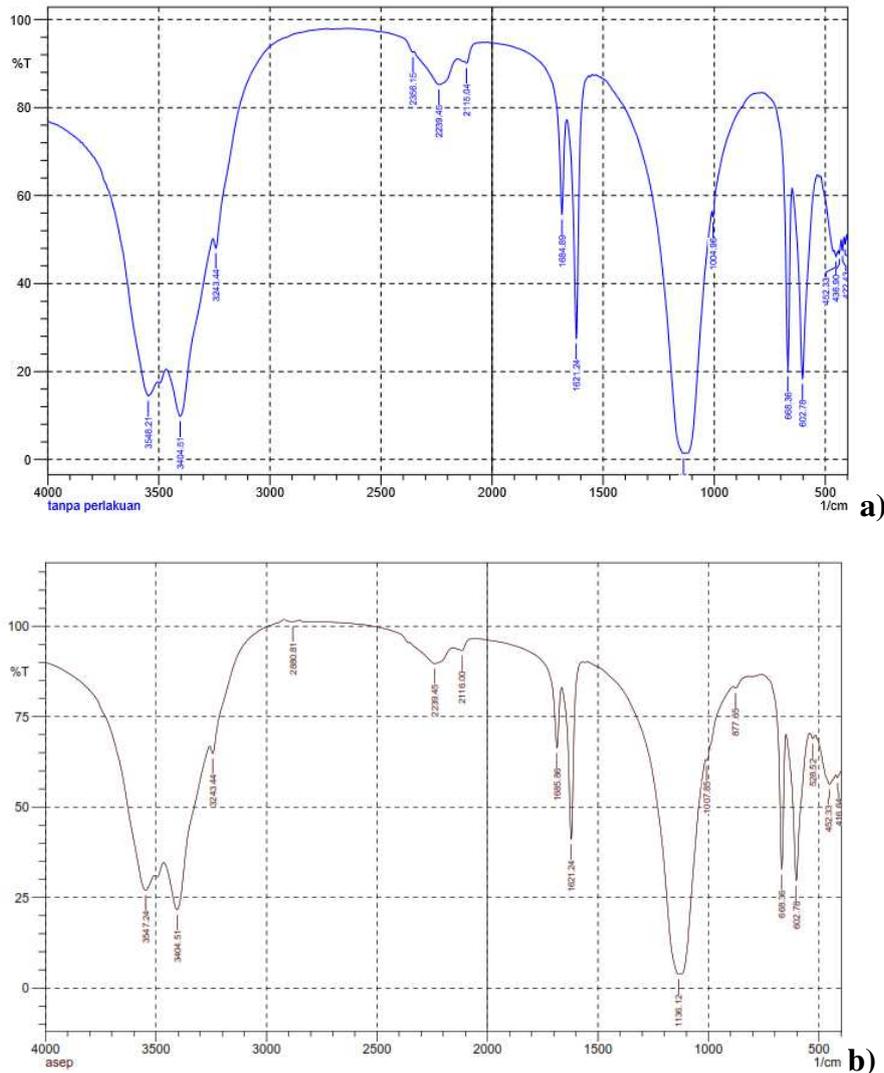
*Angka-angka yang diikuti huruf yang tidak sama menunjukkan antar perlakuan berbeda nyata sebaliknya angka-angka yang diikuti huruf yang sama menunjukkan antar perlakuan tidak berbeda nyata.

Tabel 5. Puncak yang Terdeteksi dalam Spektra FTIR

Range Frekuensi (cm ⁻¹)	Puncak Spektra FTIR / Pita Serapan (cm ⁻¹)		Menunjukkan
	Gypsum	HAp	
560-610	602,78	602,78	Gugus fosfat (PO ₄ ³⁻)
1000- 1150	1138,05	1136,12	
3400 – 3600	3404,51	3404,51	Gugus hidroksil (OH ⁻)
	3548,21	3547,24	
1400 – 1700	1621,24	1621,24	Gugus Ca-O
	1684,89	1685,86	
2300	2239,45	2239,45	Gugus karbonat (CO ₃ ²⁻)

Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk gipsum dan HAp memiliki persamaan pola yang menunjukkan adanya gugus hidroksil dan gugus fosfat yang merupakan karakteristik dari senyawa kalsium fosfat. Namun

ditemukan perubahan intensitas yang beragam dan tampilan dari puncak gugus hidroksil dan gugus karbonat.



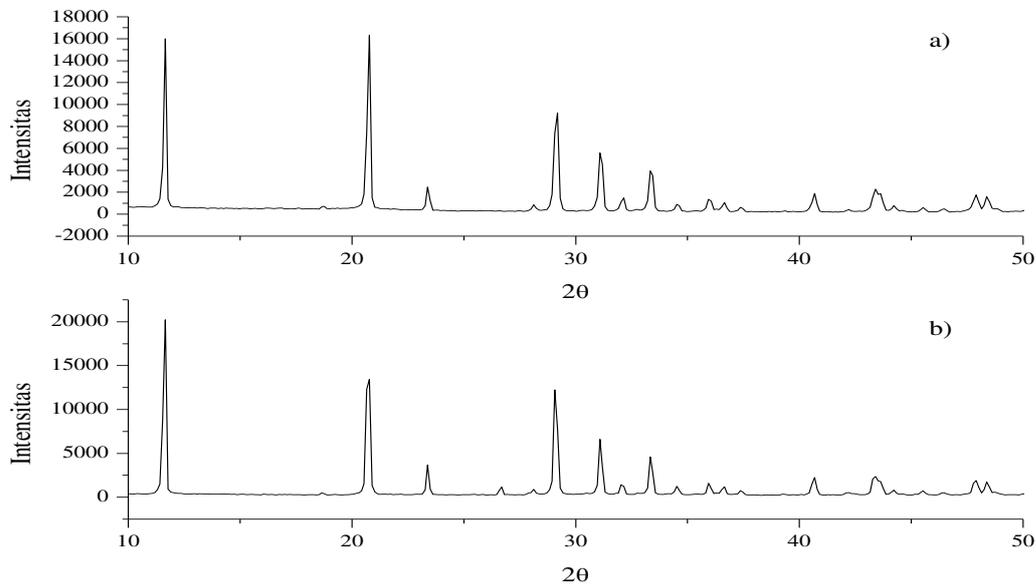
Gambar 1. Spektra FTIR a) Gypsum b) HAp hasil sintesis

Terdapatnya gugus karbonat (CO_3^{2-}) disebabkan adanya karbon dioksida (CO_2) bebas di udara ketika proses Sintesis dilakukan. Hal ini dikarenakan Sintesis dilakukan dalam ruangan *noninert* (Wadu, *et al.*, 2016). Terdapatnya senyawa karbonat dianggap sebagai pengotor, meskipun tidak mengganggu fungsi HAp (Purwasasmita dan Gultom, 2008). Berdasarkan penelitian (Tua, *et al.*, 2016), kandungan HAp murni diindikasikan dengan adanya serapan gugus OH^- dan PO_4^{3-} . Pembentukan Gugus OH^- dan PO_4^{3-} akan semakin tinggi pada pH basa saat proses Sintesis. Spektra FTIR gipsium menunjukkan adanya HAp hasil Sintesis telah menunjukkan adanya serapan gugus OH^- dan PO_4^{3-} .

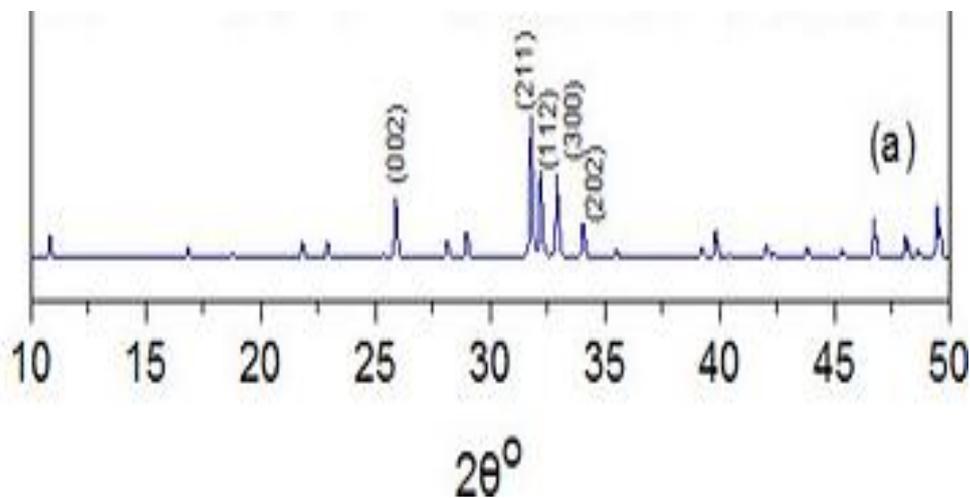
Analisis XRD dilakukan untuk menentukan fase – fase material yang

terbentuk pada HAp. Dilakukan perbandingan HAp yang disintesis dengan Gypsum dan HAp standard. Spektra XRD untuk HAp Sintesis dan

HAp standard (JCPDS) ditampilkan pada **Gambar 2** dan **Gambar 3**.



Gambar 2. Spektra XRD a) Gypsum b) HAp Sintesis



Gambar 3. Spektra XRD HAp Standard (JCPDS 9-0432)

Gambar 2.b menunjukkan spektra XRD HAp hasil Sintesis. Dari hasil spektra XRD HAp tersebut diperoleh puncak pada $2\theta = 31,0823^\circ$; $31,2008^\circ$ dan $29,187^\circ$. Dibandingkan

dengan HAp standard (JCPDS 9-0432), diperoleh 3 puncak dengan intensitas tinggi pada 30° hingga 35° (Alexoupaulou *et al*, 2015). Diperkirakan HAp yang terbentuk

bukan merupakan HAp murni atau standard (HAp dengan rasio 1,67). Pendapat ini diperkuat dengan hasil pengukuran rasio Ca/P dari HAp Sintesis yang kurang dari rasio standard atau $< 1,67$. Kemurnian kadar Ca dalam sampel gipsum akan berpengaruh terhadap HAp yang dihasilkan (Sedyono dan Tontowi, 2008).

Berdasarkan penelitian ini, diperoleh hasil bahwa kadar Ca dalam limbah gipsum sangat kecil (**Tabel 2**). Adapun kadar fosfat pada konsentrasi ADP paling rendah (0,15 M) masih terlalu tinggi dibanding kadar kalsiumnya. Sehingga rasio Ca/P yang mendekati 1,67 belum diperoleh. Berdasarkan hal ini maka perlu dilakukan kalsinasi pada limbah gipsum apabila akan digunakan sebagai *starter material* hidroksiapatit.

Kesimpulan

Hasil sintesis 2,5 gram serbuk gipsum menghasilkan HAp sebesar 65,51% hingga 84,43% (w/w). HAp Sintesis merupakan HAp dengan kadar rasio Ca/P 0,28 – 0,39. HAp Sintesis telah menunjukkan adanya gugus fosfat (PO_4^{3-}), gugus hidroksil (OH^-) dan gugus Ca-O berdasarkan analisis FTIR. Rasio Ca/P dan hasil karakterisasi

menunjukkan *yield* yang diperoleh adalah *Calcium-deficient hydroxyapatite*.

Daftar Pustaka

- Alexoupaulou, M.; Mystiridou, E.; Mouzakis, D.; Zaoutsos, S.; Fatouros, D.; Bouropoulos, D., 2015. Preparation, characterization and in vitro assessment of ibuprofen loaded calcium phosphate/gypsum bone cements. *Crystal Research Technology*, pp. 1-8.
- Amrina, Q. H., 2008. Sintesa Hidroksiapatit dengan Memanfaatkan Limbah Cangkang Telur ; karakterisasi Difraksi Sinar X dan Scanning Electron Microscopy (SEM). *Skripsi*.
- Badan Standard Nasional Indonesia, 2005. *SNI 06-6989.31-2005. Air dan Air Limbah – Bagian 31; Uji Kadar Fosfat dengan Spektrofotometer secara Asam Askorbat.*, s.l.: s.n.
- Balgies, Dewi., S. U. dan Dahlan, K., 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit menggunakan Analisis X-Ray Diffraction. *Prosiding Seminar Nasional Hamburan Neutron dan Sinar -X*, pp. 10-13.
- Doolittle, P., 2014. *Ascorbic Acid Method for Phosphorus Determination*, Madison: University of Wisconsin.
- Fitri, D. K., 2014. Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Keong Sawah (*bellanya javanica*) dengan Metode Basah dan

The effect of Phosphate Concentration on Ca/P Ratio of Hydroxyapatite from Ceramic Industrial Gypsum Waste

- Modifikasi Pori dengan Kitosan. *Skripsi*, pp. 1-47.
- Hench, L. L. and Ethridge, C. E., 1975. Biomaterials-The Interfacial Problem. In: *Advances in Biomedical Engineering*. s.l.:Cambridge: Academic press, pp. pp 35-150..
- Kalita, S. J. and Verma, S., 2010. Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation; Synthesis and Characterization.. *Elsevier: Material Science and Engineering C*, Volume 30, pp. 295-303.
- Prasetyanti, F., 2008. Pemanfaatan Cangkang Kulit Telur Ayam untuk Sintesis Hidroksiapatit dengan Reaksi Kering. *Skripsi*.
- Purwasasmita, B. S. dan Gultom, R. S., 2008. Sintesis dan Karakterisasi Serbuk Hidroksiapatit Skala Sub-Mikron menggunakan Metode Presipitasi. *Jurnal Bionatura*, 10(2), pp. 155-167.
- Sedyono, J. dan Tontowi, A. E., 2008. Proses Sintesis dan Karakterisasi FTIR Hidroksiapatit dari Gypsum Alam Kulon Progo. *MEDIA MESIN*, 9(1), pp. 6-12.
- Steel, R. G. dan Toorie, J. H., 1995. *Prinsip dan Prosedur Statistika: Suatu Pendekatan Biometrik*. Jakarta: Gramedia Pustaka.
- Tua, B., Amri, A. dan Zultiniar, 2016. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Darah dengan Proses Hidrothermal Variasi Suhu dan pH. *Jom FTEKNIK*, 3(2), pp. 1-5.
- Wadu, I., Soetjipto, H. dan Cahyanti, M. N., 2016. Sintesa dan Karakterisasi BiokeramikHidroksiapatit (HAp) dari Kerabang Telur Ayam sebagai Agen Anti Karies Gigi (*Lactobacillus acidophilus*). pp. 1-13.